

**Entwicklung Impedanzspektroskopie-basierter Methoden zur  
mechanistischen Untersuchung der Bildung von  
Oberflächenfilmen auf Lithium-Ionen-Elektroden**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
D i s s e r t a t i o n

von Tom Patrick Heins  
aus Bonn-Bad Godesberg



*Why should things be easy to understand?*

Thomas Pynchon

# Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die ihren Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit geleistet haben. Uwe, für ein grandioses Arbeitsumfeld, bereichernde Diskussionen und vor allem für den Vertrauensvorschuss beim Aufbau des Batterielabors - Ulrike, für die Ausdauer bei der Kritik der Ergebnisse und die gute Kooperation mit dem InES - Nina und Niklas, ohne die es das Batterielabor gar nicht gäbe, ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht so aussähe, wie sie aussieht (ich hoffe, ich habe eure Geduld nicht überstrapaziert) und ohne die Batterieforschung nur halb soviel Spaß machen würde - natürlich allen anderen Mitstreitern aus Raum 111: Robert, Christof, Nico, Shuai und Gerhard - den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Seb, Igor, Waldi, André, Keith und Jonas für jährliches Versagen beim Fußballturnier und großes Kino und natürlich Basti, dessen Esprit die Arbeitsgruppe noch immer beseelt.

# Zusammenfassung

Die irreversible Bildung von Oberflächenfilmen auf den Elektroden von Lithium-Ionen-Zellen hat weitreichenden Einfluss auf deren Funktionalität. So können derartige Filme sowohl dazu beitragen den dauerhaften und reversiblen Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle zu ermöglichen, als auch zu einer Herabsetzung der Leistungsfähigkeit führen. Im Sinne der Weiterentwicklung und Optimierung von Lithium-Ionen-Zellen ist es daher unerlässlich, das Verständnis über die Funktionalität und die Mechanismen der Ausbildung solcher Filme zu vertiefen.

Ein ideales Werkzeug zur Untersuchung derartiger Prozesse stellt die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dar. Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Impedanzspektroskopie-basierte Methode entwickelt, die zu einem umfassenderen Verständnis der Bildung von Oberflächenfilmen auf Anoden und Kathoden von Lithium-Ionen-Zellen führt. Dabei wurden in Abhängigkeit des Ladungszustandes der entsprechenden Zellen impedanzspektroskopische Untersuchungen unter Variation der Temperatur durchgeführt. Auf diese Weise wurden zwei in der Literatur beschriebene Ansätze zur Charakterisierung von Oberflächenfilmen kombiniert: die Beobachtung der ladungszustandsabhängigen Impedanz solcher Filme und deren Beschreibung über die Temperaturabhängigkeit ihres Widerstandes. Letztere erfolgte über die Bestimmung der Aktivierungsenergie aufgrund der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren.

Mittels dieser Methode wurden die Filmbildungsprozesse zweier Elektroden untersucht. Der weitestgehend aufgeklärte Mechanismus der Ausbildung von Oberflächenfilmen auf Kohlenstoff-Anoden konnte auf diese Weise nachvollzogen und in Abhängigkeit des Potentials beschrieben werden. In einer zweiten Studie wurde der bisher nicht umfassend beschriebene Mechanismus der Filmbildung an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden untersucht. Aufgrund der Potential- und Ladungszustands-abhängigen Aktivierungsenergien, konnte abgeleitet werden, wie die einzelnen Reaktionen, die zur Ausbildung des Oberflächenfilms führen, ineinandergreifen. Ein Mechanismus alternierend auftretender Reaktionen wurde postuliert.

Neben diesen mechanistischen Erkenntnissen über die Ausbildung von Oberflächenfilmen an Lithium-Ionen-Elektroden konnte darüber hinaus ein Vorschlag zur Zuordnung der Aktivierungsenergie des Ladungsdurchtritts an Lithium-Ionen-Elektroden formuliert werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>8</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>10</b>
1.1 Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	10
1.2 Forschungsvorhaben . . . . .	12
1.3 Struktur der Arbeit . . . . .	12
<b>2 Lithium-Ionen-Zellen</b>	<b>13</b>
2.1 Historie der Entwicklung von Lithium-basierten Energiespeichern . . . . .	13
2.2 Funktionalität von Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	14
2.3 Komposit-Elektroden . . . . .	15
2.4 Kathoden . . . . .	17
2.4.1 Elektrochemie . . . . .	18
2.4.2 Leitfähigkeit . . . . .	19
2.5 Anoden . . . . .	20
2.5.1 Graphit . . . . .	21
2.5.2 Amorpher Kohlenstoff . . . . .	23
2.6 Elektrolyt . . . . .	25
2.6.1 Lösungsmittel . . . . .	25
2.6.2 Leitsalze . . . . .	27
2.6.3 Nicht-flüssige Elektrolyte . . . . .	27
2.7 Separatoren . . . . .	27
<b>3 Oberflächenfilme an Lithium-Ionen-Elektroden</b>	<b>29</b>
3.1 Anodische Oberflächenfilme . . . . .	29
3.1.1 Passivierung der Anode durch Oberflächenfilme . . . . .	30
3.1.2 Formierung einer Graphit-Interkalationselektrode . . . . .	31
3.1.3 Bildungsmechanismus der organischen SEI . . . . .	32
3.1.4 Struktur der SEI . . . . .	34
3.1.5 Filmbildung an amorphem Kohlenstoff . . . . .	35
3.1.6 Alterung der SEI . . . . .	35
3.2 Kathodische Oberflächenfilme . . . . .	36
3.2.1 Filme aus Elektrolyt-Zersetzungsprodukten . . . . .	36
3.2.2 Filmbildung durch Degeneration des Aktivmaterials . . . . .	37
3.2.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Filme . . . . .	39

<b>4</b>	<b>Elektrochemische Impedanzspektroskopie</b>	<b>40</b>
4.1	Die Impedanz . . . . .	40
4.1.1	Elektrische Bauelemente . . . . .	41
4.1.2	Komplexe Beschreibung eines Wechselstroms . . . . .	41
4.1.3	Impedanz von elektrischen Schaltkreisen . . . . .	44
4.2	Messung der frequenzabhängigen Impedanz: Impedanzspektroskopie . . .	46
4.3	Impedanzspektroskopie an elektrochemischen Systemen . . . . .	49
4.4	Ersatzschaltbildfitting . . . . .	50
4.5	Impedanzspektroskopie an Lithium-Ionen-Zellen . . . . .	53
4.6	Kinetische Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>59</b>
5.1	Elektrodenpräparation . . . . .	59
5.2	Zellfertigung . . . . .	60
5.3	Zyklisierung von Zellen . . . . .	61
5.4	EIS-Messungen . . . . .	62
5.5	Messroutinen . . . . .	64
5.6	Messreihen . . . . .	66
5.7	Ersatzschaltbildfitting . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Resultate I: Anoden</b>	<b>70</b>
6.1	Charakteristische Frequenzen . . . . .	70
6.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	71
6.3	Arrhenius-Auftragungen . . . . .	74
6.4	SEI-Bildung . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Resultate II: Kathoden</b>	<b>79</b>
7.1	Charakteristische Frequenzen . . . . .	79
7.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	80
7.3	Arrhenius-Auftragung . . . . .	84
7.4	Filmbildung . . . . .	85
<b>8</b>	<b>Resultate III: Überlegungen zur Aktivierungsenergie</b>	<b>89</b>
8.1	Prozesse am Aktivmaterial . . . . .	89
8.2	Anode . . . . .	90
8.3	Kathode . . . . .	93
8.4	Zuordnung der Aktivierungsenergie des Charge Transfers . . . . .	95
<b>9</b>	<b>Resümee &amp; Ausblick</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>100</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>107</b>

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Anhang</b>	<b>110</b>



# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
CMC	Carboxymethylcellulose
CPE	Constant Phase Element
CT	Charge Transfer
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GEIS	Galvano Elektrochemische Impedanzspektroskopie
PEIS	Potentio Elektrochemische Impedanzspektroskopie
PC	Propylencarbonat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Solide Electrolyte Interface

## Chemische Formeln

Formel	Bedeutung
$\text{LiCoO}_2$	Lithiumcobalddioxid
$\text{LiFePO}_4$	Lithiumeisenphosphat
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Lithiummanganoxid
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	Lithiumnickelmangancobalddioxid
$\text{LiClO}_4$	Lithiumperchlorat
$\text{LiBF}_4$	Lithiumtetrafluoroborat
$\text{LiAsF}_6$	Lithiumhexafluoroarsenat
$\text{LiPF}_6$	Lithiumhexafluorophosphat

## Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
<b>Römisches Alphabet</b>		
$a$	Y-Achsen-Abschnitt	
$A$	Frequenzfaktor	$\Omega^{-1}$
$C$	Kapazität	$\mu\text{F}$
$E_{\text{A}}$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ} / \text{mol}$
$f$	Frequenz	$\text{Hz}$
$f_{\text{c}}$	charakteristische Frequenz	$\text{Hz}$
$I$	Strom	$\text{mA}$
$\hat{I}$	Phasor des Stroms	-
$I_0$	Amplitude des Stroms	$\text{mA}$
$\text{IM}$	Imaginärteil	-
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschiedene
$L$	Induktivität	$\Omega\text{s}$
$m$	Steigung einer Geraden	
$N_{\text{a}}$	Messwiederholungen (Impedanzspektroskopie)	-
$N_{\text{d}}$	Messpunktdichte (Impedanzspektroskopie)	-
$Q$	elektrische Ladung	$\text{As}$
$R$	Widerstand	$\Omega$
$R$	Universelle Gaskonstante ( $8,3143 \text{ J} / \text{mol K}$ )	$\text{J} / \text{mol K}$
$\text{RE}$	Realteil	-
$t$	Zeit	$\text{s}$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder $\text{K}$
$U$	Spannung	$\text{V}$
$\hat{U}$	Phasor der Spannung	-
$U_0$	Amplitude der Spannung	$\text{V}$
$U_{\text{A}}$	Potential der Anode	$\text{V}$
$U_{\text{K}}$	Potential der Kathode	$\text{V}$
$Z$	Impedanz	$\Omega$
<b>Griechisches Alphabet</b>		
$\tau$	Zeitkonstante	$\text{s}$
$\phi$	Phasenwinkel	$^{\circ}$
$\chi$	mittlerer Fehler	
$\omega$	Kreisfrequenz	$\text{Hz}$

# 1 Einleitung

Unter den sekundären – das heißt den wiederaufladbaren – galvanischen Elementen sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren gegenwärtig die leistungstärksten kommerziell verfügbaren Systeme. Sie übertreffen andere Akkumulatoren, wie z.B. Nickel-Metallhydrid- oder Blei-Akkumulatoren hinsichtlich ihrer Potentialdifferenz und ihrer Kapazität. Darüber hinaus weisen sie teils deutlich höhere gravimetrische und volumetrische Energie- bzw. Leistungsdichten auf. Diese Eigenschaften prädestinieren Lithium-Ionen-Akkumulatoren für eine Vielzahl von Anwendungen. Die relevantesten werden im folgenden Abschnitt beschrieben. Nachfolgend wird das Forschungsvorhaben der vorliegenden Arbeit skizziert und ihre Struktur erläutert.

## 1.1 Lithium-Ionen-Batterien

### **Portable elektronische Geräte**

Seit ihrer Markteinführung im Jahr 1991 durch die Firma Sony hat die Verwendung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren stetig zugenommen. Heute finden sie Einsatz in beinahe allen portablen elektronischen Geräten, wie Laptops, Smartphones, Tablets, MP3-Playern etc. Aufgrund des verhältnismäßig hohen Energieverbrauchs derartiger Geräte, wird deren Praxistauglichkeit erst durch die hohe Energiedichte von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ermöglicht. Der schnell wachsende Markt für diese Geräte, zügig erfolgende technische Innovation, aber auch deren häufig nur kurze Lebenserwartung bedingen eine schnell wachsende Nachfrage nach Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

### **Stromnetzstabilisierung**

Die zunehmende Umstellung der Stromerzeugung von konventionellen Energieträgern (Steinkohle, Braunkohle, Kernenergie etc.) auf regenerative Energiequellen (Windkraft, Photovoltaik, Photothermie etc.) verschärft die zeitliche Diskrepanz zwischen Erzeugung und Nachfrage von Elektrizität. Besonders die beiden Energieträger Windkraft und Solarenergie weisen eine ausgeprägte Diskontinuität auf, die sowohl saisonale als auch tageszeitabhängige Ausprägungen hat. Während sich die saisonale Schwankungen

der genannten Energiequellen aufgrund ihres alternierenden Auftretens weitestgehend kompensieren [1], kommt es hinsichtlich des täglichen Verbrauchs sowie der täglichen Bereitstellung zu einer ausgeprägten Diskrepanz. Bereits in den letzten Jahren kam es an sonnen- oder windreichen Tagen zu wesentlicher Überproduktion. Bei weiterem Zubau erneuerbarer Energiequellen ergibt sich folglich ein hoher Bedarf an kurzfristiger Speicherung überschüssiger elektrischer Energie. Zur Gewährleistung einer vollständigen Energieversorgung aus erneuerbaren Energiequellen ergibt sich nach einer Studie des Fraunhofer Instituts für Umwelt- Sicherheits- und Energietechnik [2] in Deutschland ein Speicherbedarf zur kurzfristigen Speicherung von Überschussenergie von bis zu 133.000 MW elektrischer Leistung.

Da ein weiterer Ausbau konventioneller Speichersysteme wie z.B. Pumpspeicherkraftwerke aus ökologischer Perspektive weder sinnvoll noch politisch durchsetzbar erscheint, resultiert ein hoher Bedarf an alternativen stationären Energiespeichersystemen. Lithium-Ionen-Akkumulatoren weisen – neben anderen elektrochemischen Energiespeichern – aufgrund ihrer hohen Leistungs- und Energiedichte eine geringe Reaktionszeit und gleichzeitig eine hohe Kapazität auf. Derartige Energiespeichersysteme erscheinen daher prädestiniert zum stationären Einsatz in Kopplung mit regenerativen Energiequellen. Die Praxistauglichkeit solcher Systeme mit Lithium-Ionen-Akkumulatoren wurde bereits in Pilotprojekten demonstriert [3]: weltweit werden bereits mehrere derartige Anlagen im MW-Maßstab betrieben. Darüber hinaus existiert bereits ein Markt für dezentrale Kleinanlagen im kW-Maßstab.

### **Elektrische Mobilität**

Ein weiteres Anwendungsfeld elektrochemischer Energiespeicher ist deren Nutzung in elektrisch angetriebenen Fahrzeugen. Seit etwa 2010 verdrängen Lithium-Ionen-Akkumulatoren sukzessive Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulatoren aus hybridisierten Fahrzeugen, da sie diesen hinsichtlich gravimetrischer und volumetrischer Energie- bzw. Leistungsdichte überlegen sind. Auch in vollelektrischen Fahrzeugen finden sie zunehmend Verwendung. Neben elektrisch betriebenen Personenkraftwagen besteht eine schnell zunehmende Verbreitung elektrifizierter Stadtbusse.

## 1.2 Forschungsvorhaben

Ein maßgeblicher Nachteil von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist die im Vergleich zu anderen elektrochemischen Energiespeichern relativ ausgeprägte Degradation beinahe aller Komponenten und die damit einhergehende schnelle Alterung dieses Systems. Viele dieser Alterung zugrunde liegende Mechanismen sind noch nicht hinreichend aufgeklärt. Neben der weiteren Optimierung der Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist folglich die Vertiefung mechanistischen Verständnisses von deren Degradation ein wichtiges Forschungsziel.

Ein essentieller Aspekt ist dabei die Eigenschaft von Lithium-Ionen-Zellen an den Grenzen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt sogenannte Oberflächenfilme auszubilden. Diese Filmbildung ist dabei bis zu einem gewissen Grad gewünscht und für die Funktionalität der Elektroden – und damit der gesamten Zelle – von fundamentaler Bedeutung. Gleichzeitig können diese Prozesse eine nicht gewünschte Nebenreaktion darstellen, die zum Fortschreiten der Alterung einer Zelle beiträgt.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, basierend auf elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) neue Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen die Mechanismen der Ausbildung von Oberflächenfilmen an Lithium-Ionen-Elektroden nachzuvollziehen und beschreiben zu können.

## 1.3 Struktur der Arbeit

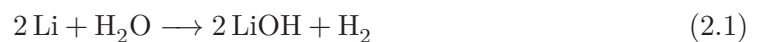
In den Kapiteln 2 - 4 werden die Grundlagen zum Verständnis des betrachteten Systems, der untersuchten Prozesse und der verwendeten Methoden gelegt – dieser Teil der Arbeit ist somit theoretischer Natur. Die aus den durchgeführten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse werden in den Kapiteln 6 - 8 dargelegt. Dabei werden zunächst die Resultate der Betrachtung zweier verschiedener Elektrodensysteme dargestellt und jeweils ein Vorschlag zum Mechanismus der Ausbildung von Oberflächenfilmen an diesen Systemen postuliert (Kapitel 6 und 7). In Kapitel 8 werden die darüber hinaus gewonnenen Ergebnisse der zuvor diskutierten Untersuchungen zusammengeführt. Ziel dieser Betrachtung ist die Vertiefung des Verständnisses der in dieser Arbeit verwendeten Methode.

## 2 Lithium-Ionen-Zellen

In diesem Kapitel wird das System *Lithium-Ionen-Zelle* mit seinen wichtigsten Komponenten beschrieben. Nach einem kurzen Überblick über die wichtigsten Entwicklungsschritte Lithium-basierter Energiespeicher, die in der Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren mündete, wird zunächst eine makroskopische Perspektive auf das System und seine Funktionalität eröffnet. Im Anschluss werden die einzelnen Bestandteile im Detail vorgestellt.

### 2.1 Historie der Entwicklung von Lithium-basierten Energiespeichern

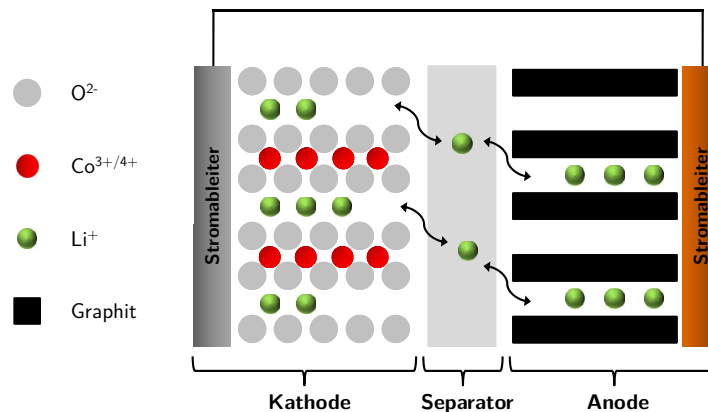
Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren resultiert aus der Entwicklung von primären Lithium-Batterien. Erste Versuche Lithium als redoxaktive Spezies zu verwenden wurden bereits 1913 von G.N. Lewis durchgeführt [4]. Die erstmalige Kommerzialisierung dieses Batterietypus erfolgte erst in den 1970er Jahren. Das maßgebliche Hindernis war dabei die Suche nach geeigneten Elektrolyten: der Vorzug der im Vergleich zu anderen galvanischen Systemen außergewöhnlich hohen Potentialdifferenz von Lithium-basierten Zellen verkehrt sich in der Praxis zum Nachteil: herkömmliche Elektrolytsysteme auf Basis eines wässrigen Lösungsmittels werden an Lithium-Elektroden in Folge von deren extrem geringem Potential reduktiv zersetzt (siehe Gleichung 2.1).



Anstelle der gewünschten Reduktion der Kathode der Zelle lieferte folglich nur die Reduktion des Elektrolyten ab. Erst mit der Entwicklung neuartiger Elektrolytsysteme in den 1970er Jahren wurde der Bau von (primären) Lithium-Batterien möglich. Ausgehend von diesen Elektrolytsystemen wurden in den 1980er Jahren Lithium-Ionen-Akkumulatoren entwickelt – die ersten Lithium-basierten Sekundärelemente. Die erstmalige Kommerzialisierung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren erfolgte 1991 durch die Firma Sony.

## 2.2 Funktionalität von Lithium-Ionen-Zellen

Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind sogenannte Interkalationsbatterien. Im Gegensatz zu anderen Batteriesystemen erfolgt hier die Reduktion bzw. die Oxidation nicht an der mobilen Spezies – in diesem Fall Lithium-Ionen – vielmehr werden die Elektroden selbst reduziert bzw. oxidiert. Die Spezies, über deren Mobilität der faradaysche Strom aufrecht erhalten wird ändern ihren Redoxzustand nicht. Vielmehr werden sie in das reduzierte bzw. oxidierte Elektrodenmaterial von Anode und Kathode <sup>1</sup> eingelagert – oder: *interkaliert*. Die Bezeichnung Lithium-Ionen-Akkumulator trägt dem Umstand Rechnung, dass das Lithium in diesem Energiespeicher stets in ionischer Form vorliegt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators mit einer  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode und einer Graphit-Anode im mittleren Ladungszustand.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators

Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung für diesen Typen eines Lithium-Ionen-Akkumulators lautet:



<sup>1</sup>Im Gegensatz primären Galvanischen Elementen erfolgt die Bezeichnung der Elektroden als Anode und Kathode nicht aufgrund der Art der elektrochemischen Reaktion, die sie unterlaufen, da die Benennung in diesem Fall von der Reaktionsrichtung abhängig wäre, sprich davon, ob die Zelle gerade ge- oder entladen wird. Um die beiden Elektroden unabhängig von der Reaktionsrichtung einheitlich benennen zu können wird für sekundäre Galvanische Zellen diejenige Elektrode als Anode bezeichnet, die bei der Entladung der Zelle oxidiert wird. Analog ist diejenige Elektrode die Kathode, die bei der Entladung reduziert wird.

Das fundamentale Prinzip der Funktionalität eines Lithium-Ionen-Akkumulators ist die reversible Interkalation von Lithium-Ionen in die Anode und die Kathode [5]. Die beiden Elektroden werden durch einen Separator – in der Regel eine poröse Membran – räumlich voneinander getrennt. Dadurch wird einerseits der elektrische Kontakt der Elektroden – und damit deren Kurzschluss – verhindert, auf der anderen Seite wird der Transfer von Lithium-Ionen zwischen den Elektroden aufrechterhalten. Dazu sind die Poren des Separators mit einem Lithium-Ionen-haltigen Elektrolyten getränkt.

In den Abschnitten 2.3-2.7 werden die relevanten Eigenschaften der einzelnen Komponenten eines Lithium-Ionen-Akkumulators vorgestellt. Vor allem auf Seiten der Elektroden existiert nach rund drei Jahrzehnten Entwicklungsarbeit eine große Vielfalt verschiedener Materialien, die in den folgenden Abschnitten kurz überblickt werden soll.

## 2.3 Komposit-Elektroden

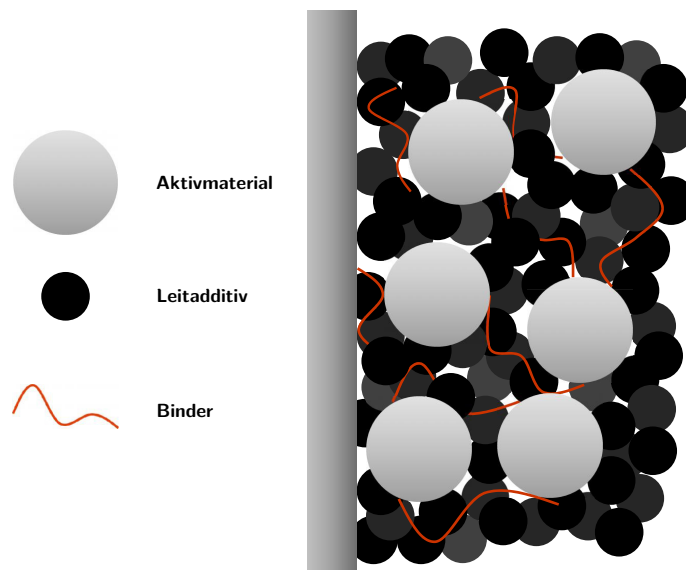
Lithium-Ionen-Elektroden sind sogenannte Kompositelektroden. Sie bestehen nicht, wie die Elektroden vieler anderer galvanischer Elemente, ausschließlich aus dem Redox-aktiven Material, sondern besitzen vielmehr eine komplexe Struktur, die aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt ist. Diese sind in der Regel:

- Redox-aktives Material
- Leitadditiv
- Binder

Das redox-aktive Material – im Folgenden Aktivmaterial genannt – ist diejenige Komponente, die die dem Akkumulator zugrunde liegende elektrochemische Reaktion eingeht – hier die Interkalation von Lithium bei gleichzeitiger Oxidation bzw. Reduktion des Materials selbst. Diesem Aktivmaterial wird in der Regel ein Leitadditiv zugegeben. Wie später gezeigt wird, weisen die meisten Aktivmaterialien nur eine mäßige elektronische Leitfähigkeiten auf – Zusätze, wie beispielsweise Ruß, Carbon Nanotubes oder Graphen ermöglichen dennoch die Fertigung einer leistungsfähigen Elektrode. Da alle genannten Komponenten pulverförmig vorliegen, ist es zur Fertigung einer mechanisch stabilen Elektrode außerdem nötig Substanzen einzubringen, die eine Haftung der Partikel untereinander gewährleisten und darüber hinaus den Kontakt mit dem rückseitigen Stromableiter realisieren. In der Regel werden zu diesem Zweck Polymere, wie zum Beispiel



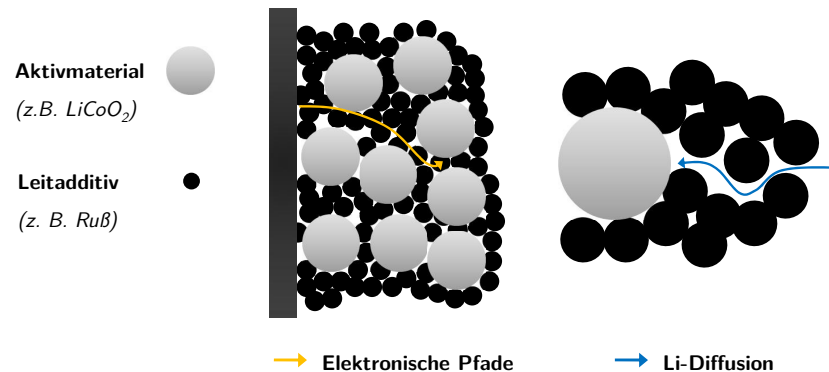
Polyvinylidenfluorid (PVDF), Carboxymethylcellulosen (CMC) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) eingesetzt [6, 7]. Diese linearen Makromoleküle, die in der Regel mittlere Molekulargewichte von 100.000 bis 200.000 g/mol aufweisen [8], bilden mit dem Leitadditiv eine stabile Matrix um die Aktivmaterialpartikel. Abbildung 2.2 schematisiert den Aufbau einer Kompositelektrode:



**Abbildung 2.2:** Aufbau einer Kompositelektrode.

Für die Funktionalität und Leistungsfähigkeit einer solchen Kompositelektrode sind zwei Eigenschaften essentiell: die elektronische und die ionische Leitfähigkeit innerhalb des Volumens derselben. Erstere wird wie zuvor beschrieben vor allem durch die Beigabe von Materialien mit hoher inhärenter Leitfähigkeit erreicht. Der Transport von Lithium-Ionen durch die Elektrode bis an die elektrochemisch aktiven Stellen des Aktivmaterials wird über die Architektur der Elektrode selbst realisiert: über eine hohe Porosität kann die Elektrolyt-Lösung in die Elektrode eindringen. Auf diese Weise liegen im gesamten Volumen der Elektrode Lithium-Ionen in sehr beweglicher Form vor – diejenigen Stellen des Aktivmaterials, an denen die Interkalation des Lithiums erfolgt, können leicht erreicht werden. Abbildung 2.3 illustriert, wie die beiden Formen der Leitfähigkeit (ionisch und elektronisch) in einer Kompositelektrode realisiert sind.

Viele Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Elektroden – vor allem auf kathodischer Seite – weisen nur eine sehr geringe intrinsische elektronische Leitfähigkeit auf. Im Teil (a) der Abbildung 2.3 ist dargestellt, wie die Partikel des zugesetzten Leitadditivs elektronisch



**Abbildung 2.3:** elektronische und ionische Leitfähigkeit in einer Kompositelektrode (nach Gahleitner et al. [9]).

leitende Pfade durch das Volumen der Elektrode vom Ableiter bis zu den elektrochemisch aktiven Zentren aufbauen. Teil (b) der Abbildung illustriert, wie die Lithium-Ionen des Elektrolyten durch die poröse Struktur der Elektrode diffundieren können.

## 2.4 Kathoden

Für die Kathoden von Lithium-Ionen-Akkumulatoren existiert eine große Vielfalt verschiedener Aktivmaterialien. In fast allen Fällen handelt es sich dabei um kristalline Lithium-haltige Übergangsmetallverbindungen. Besonders verbreitet sind Übergangsmetalloxide vom Typ  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co, Mn, Ni}$ ) [10–12], die als geschichtete Oxide auftreten. Neben Verbindungen, die jeweils nur *eines* dieser Übergangsmetalle enthalten, existiert ein breites Spektrum von Materialien mit Zusammensetzungen vom Typ  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x, y, z \leq 1$ ), die ebenfalls geschichtete Oxide bilden [13, 14]. Eine andere Gruppe von Übergangsmetalloxiden tritt in Spinellstruktur auf. Die wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe sind  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ . Eine weitere wichtige Klasse sind Übergangsmetallphosphate der Zusammensetzung  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co, Fe, Mn, Ni}$ ) die zur Gruppe der Olivine zählen [15, 16]. Ferner existieren – neben anderen – Übergangsmetallfluoride und -silikate.

Neben ihrer Zusammensetzung und Struktur unterscheiden sich die verschiedenen Kathodenmaterialien vor allem in ihrer Spannung und ihrer theoretischen Kapazität. In Tabelle 2.1 sind exemplarisch vier der relevantesten Kathodenmaterialien mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt.

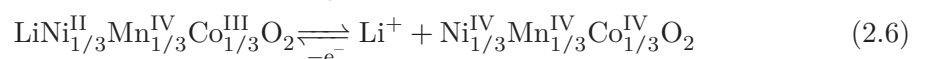
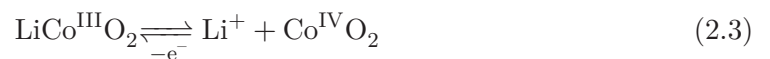
**Tabelle 2.1:** Übersicht ausgewählter Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Die Spannungen der Elektroden ist jeweils gegen die  $\text{Li/Li}^+$ -Elektrode angegeben [17, 18].

Kathode	Spannung [V]	theoretische Kapazität [mAh · g <sup>-1</sup> ]	Kristallstruktur
$\text{LiCoO}_2$	3,90	274	Schichtoxid
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	3,70 / 4,60	278	Schichtoxid
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	3,95	148	Spinell
$\text{LiFePO}_4$	3,50	170	Olivin

Die aufgelisteten theoretischen Kapazitäten beziehen sich auf die Annahme vollständiger Delithierung des Aktivmaterials im Verlauf der Ladung. Tatsächlich wird dieser Zustand nicht erreicht, sodass die realen Kapazitäten der Kathoden in der Regel deutlich geringer sind. Wie stark die Abweichung der realen von der theoretischen Kapazität ist variiert für die verschiedenen Aktivmaterialien.  $\text{LiCoO}_2$ -Kathoden erreichen mit Kapazitäten von  $\sim 130$  mAh/g nur weniger als 50 % ihres theoretischen Wertes, während  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ -Kathoden Kapazitäten von  $\sim 170$  mAh/g [13] und damit über 60 % des theoretischen Wertes erzielen. Da der Anteil des Aktivmaterials in allen Elektroden stets niedriger als 100 % ist, reduziert sich die reale Kapazität außerdem in Abhängigkeit des Anteils elektrochemisch inaktiver Bestandteile (Binder, Leitruß, Stromableiter).

### 2.4.1 Elektrochemie

Die verschiedenen Kathoden werden im Lade- /Entladeprozess der entsprechenden Lithium-Ionen-Zelle auf unterschiedliche Weise elektrochemisch umgesetzt. Für die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Materialien sind nachfolgend die beim Laden einer Lithium-Ionen-Zelle auftretenden Oxidationsreaktionen aufgeführt:



Für  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiFePO}_4$  sind die zugrundeliegenden Reaktionen relativ unkompliziert: die Oxidationsstufe des Cobalts bzw. des Eisens wird jeweils um +1 erhöht (Gleichungen 2.3 und 2.4). Im Falle des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hingegen ändert sich nur die Oxidationsstufe des Mn(III), das Mn(IV) nimmt nicht an der Oxidation teil (Gleichung 2.5).  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  verfügt über zwei redoxaktive Komponenten: Ni(II) und Co(III). Im Verlauf der Ladung wird bei diesem Aktivmaterial sowohl das Nickel, als auch das Cobalt oxidiert. Dabei findet die Oxidation des Nickels bei etwa 3,7 V statt, die des Cobalts bei etwa 4,6 V [18]. Das Mangan behält seinen Oxidationsstufe unabhängig vom Ladungszustand der Kathode bei (Gleichung 2.6).

### 2.4.2 Leitfähigkeit

Die Kristallstruktur einer Kathode hat maßgeblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode. Die Geschwindigkeit der (De-)Interkalation von Lithium-Ionen in das Aktivmaterial wird unter anderem von deren Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Materials limitiert. Je schneller die Ionen von der Oberfläche eines Aktivmaterialpartikels in dessen Inneres transportiert werden, desto schneller kann der elektrochemische Umsatz und damit die Ladung bzw. die Entladung erfolgen. Die Diffusion von Lithium-Ionen erfolgt für die verschiedenen Materialien auf unterschiedliche Weise: in Kathoden mit Olivinstruktur erfolgt sie maßgeblich in eindimensionaler Richtung [19], in Schichtoxiden ist zweidimensionale Diffusion zwischen den Schichten möglich [20], in Kathoden mit Spinellstruktur kann Lithium dreidimensional durch das Aktivmaterial diffundieren [21]. Aus den verschiedenen Transportmechanismen resultieren unterschiedlich ausgeprägte Lithium-Diffusionseigenschaften. Generell gilt: je mehr Freiheitsgrade für die Diffusion in einem Material bestehen, desto höher ist der Diffusionskoeffizient des Lithiums. In Tabelle 2.2 sind sie für die drei Vertreter der genannten Substanzklassen aufgeführt.

**Tabelle 2.2:** Transporteigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien.

Kathode	Lithium Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Elektronische Leitfähigkeit [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
$\text{LiFePO}_4$	$7,7 \cdot 10^{-17}$ - $1,3 \cdot 10^{-14}$ [22]	$\sim 10^{-9}$ [23]
$\text{LiCoO}_2$	$1,2 \cdot 10^{-13}$ - $1,3 \cdot 10^{-11}$ [24]	$\sim 10^{-3}$ [25]
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$7,6 \cdot 10^{-11}$ - $1,6 \cdot 10^{-9}$ [26]	$\sim 10^{-4}$ [27]

Die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Kathode wird weiterhin durch ihre elektronische Leitfähigkeit bestimmt. Auch hier weisen die verschiedenen Kathoden zum Teil signifikante Unterschiede auf. Während  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  verhältnismäßig gute elektronische Leiter sind, ist  $\text{LiFePO}_4$  bei Raumtemperatur ein Isolator. Eine funktionierende Elektrode kann erst durch Zugabe von Leitadditiven realisiert werden (vgl. Abschnitt 2.3).

## 2.5 Anoden

In primären Lithium-Batterien besteht die Anode aus metallischem Lithium. Dies verschafft diesem Batterie-Typus gegenüber anderen Systemen zwei essentielle Vorteile:

1. Mit einem Potential von  $-3,04\text{ V}$  gegen die Normalwasserstoffelektrode ermöglicht eine solche Anode den Bau von Zellen mit außergewöhnlich hoher Potentialdifferenz.
2. Aufgrund der sehr geringen Atommasse von Lithium von  $6,9\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  haben solche Zellen eine sehr hohe Energiedichte.

Wie aus Abschnitt 2.2 hervorgeht, wird in sekundären Lithium-Zellen kein elementares Lithium als Anode verwendet. Der Grund dafür ist die Eigenschaft des Lithiums sich bei Reduktion an einer Elektrode *nicht* schichtweise abzuscheiden und auf diese Weise einen kompakten Körper von definiertem Volumen und Ausmaß zu formen, sondern sich vielmehr in dedritischer Form abzusetzen. Diese Form des Kristallwachstums ist mit dem Ziel, eine Zelle von langfristiger mechanischer Stabilität zu konstruieren unvereinbar: die nadelförmigen Lithiumablagerungen auf der Anode können zur Zerstörung des Separators führen und letztlich in einem Kurzschluss der Zelle resultieren. Angesichts entzündlicher Bestandteile der Zelle, wie zum Beispiel dem Lösungsmittel des Elektrolyten (vgl. Abschnitt 2.6), bedeutet dies – neben einer deutlich reduzierten Lebensdauer – ein nicht kalkulierbares Sicherheitsrisiko.

Für die Entwicklung eines Lithium-basierten Akkumulators sind folglich Anoden erforderlich, bei denen die dendritische Abscheidung von Lithium unterbunden wird. Dies kann durch die Verwendung von Interkalationselektroden erreicht werden: wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist die fundamentale Eigenschaft solcher Elektroden, dass an ihnen keine reduktive Abscheidung des Metalls stattfindet, sondern dass dieses vielmehr in ionischer Form in die Struktur der Elektrode eingelagert ( $\rightarrow$  interkaliert) wird. Dabei

wird nicht das Ion des Metalls reduziert, sondern die Anode selbst. Der Interkalationsprozess wurde erstmals 1973 von Besenhard et al. für die Einlagerung von Lithium-Ionen in Graphit [28] beschrieben.

### 2.5.1 Graphit

Graphit ist eine kristalline Kohlenstoffmodifikation, in der  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoff in wabenförmiger Anordnung zu planaren Schichten (Graphen) verknüpft ist. Aufgrund der  $sp^2$ -Hybridisierung ist über diese Schichten ein System delocalisierter  $\pi$ -Elektronen ausgebildet. Dieses  $\pi$ -Elektronen-System ermöglicht die Verknüpfung einzelner Graphenschichten über van-der-Waals-Wechselwirkungen in einer gestapelten Anordnung. Die Schichtung erfolgt in einer ABAB- (selten auch in einer ABCABC-) Struktur [29]. Dabei sind die Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffatomen verschiedener Schichten deutlich schwächer ausgeprägt, als zwischen solchen innerhalb einer Schicht (0,07 eV bzw. 4,3 eV). Daraus resultierend unterscheiden sich auch die entsprechenden Bindungslängen deutlich: der Abstand zwischen zwei Graphenschichten beträgt 0,335 nm, der zwischen zwei Kohlenstoffatomen innerhalb der Schicht beträgt 0,142 nm. Es resultieren zwei kristallographisch unterscheidbare Flächen: eine parallel zu den Graphenschichten (basale Fläche) und eine senkrecht dazu liegende (Querschnittsfläche). Graphit weist folglich eine ausgeprägte Anisotropie hinsichtlich seiner physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften auf. So ist beispielsweise die elektronische Leitfähigkeit entlang der Graphenschichten etwa 100 mal höher als senkrecht dazu [29]. Die Struktur von Graphit ist in Abbildung 2.4 illustriert.

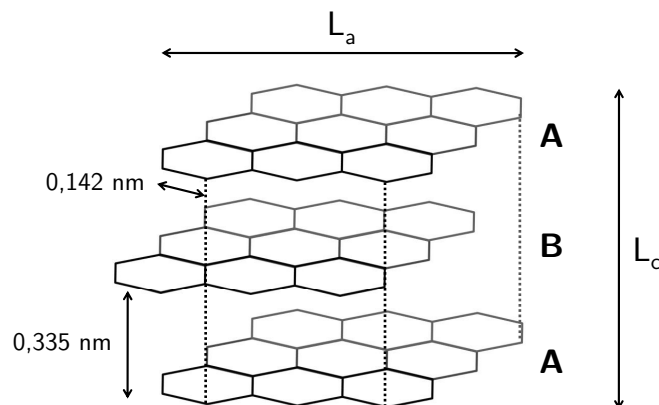
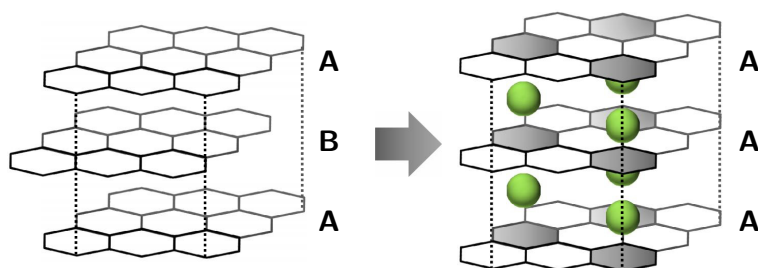


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von Graphit.

Diese (anisotrope) Struktur von Graphit ist die Grundlage für die Interkalation von Lithium-Ionen: der Abstand zwischen den Graphenschichten ist flexibel und kann leicht gedehnt werden, sodass der notwendige Raum für die Ionen zur Verfügung steht. Eine zweite Voraussetzung für die Interkalation ist die Fähigkeit des  $\pi$ -Elektronen-Systems, Ladungen über die Fläche einer Schicht zu delokalisieren. Auf diese Weise kann das Graphit leicht (und reversibel) reduziert werden, was die Einlagerung von Lithium in ionischer Form ermöglicht. Während dieses Prozesses ändert sich die Schichtstruktur des Graphits zu AA. Die resultierenden Zellen zwischen zwei Schichten können mit Lithium-Ionen besetzt werden. Die Besetzung erfolgt dabei derart, dass jeweils die nächsten Nachbarplätze (das heißt die nächste Zelle) unbesetzt bleibt. Es resultiert ein maximales Verhältnis von Li/C von  $\frac{1}{6}$ . Dies entspricht einer theoretischen Kapazität einer Graphit-Elektrode von  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Durch die Dehnung des Abstandes der Graphenschichten bei der Interkalation kommt es zu einer Volumenexpansion von bis zu 10 % [29].



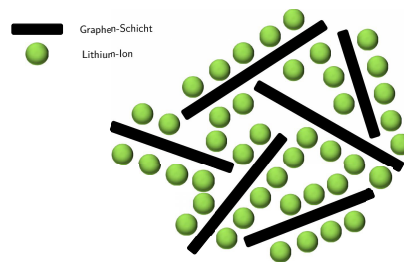
**Abbildung 2.5:** Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit. Der Abstand der Graphenschichten wird aufgeweitet, die Schichtstruktur ändert sich von AB zu AA. Die  $C_6$ -Zellen, in die Lithium-Ionen eingelagert sind, sind grau hinterlegt.

Auch hinsichtlich der Interkalation ist Graphit anisotrop. Der Eintritt von Lithium-Ionen erfolgt an der Querschnittsfläche der Kristalle. Diese Reaktion wird limitiert durch den diffusiven Transport von Lithium-Ionen innerhalb des Kristalls parallel zu den Graphenschichten. Die Diffusionskonstante von Lithium-Ionen in Graphit beträgt abhängig vom Ladungszustand etwa  $10^{-13} - 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Rate der Interkalation ist folglich abhängig vom Verhältnis der Länge der Graphitkristalle ( $L_a$ ) und von ihrer Höhe ( $L_c$ ). Graphitartige Kohlenstoffe, die in Lithium-Ionen-Anoden eingesetzt werden, bestehen typischerweise aus 50 bis 100 Graphenschichten die jeweils eine Größe von  $\sim 15 \text{ nm}$  haben [30]. Dies entspricht etwa 60  $C_6$ -Einheiten.

### 2.5.2 Amorpher Kohlenstoff

Neben Graphit (bzw. graphitartigen Substanzen) existiert eine weitere Klasse von Kohlenstoffen, die sich als Anodenmaterial eignen: amorphe Kohlenstoffe. Diese unterscheiden sich von ihrem kristallinen Pendant in fundamentaler Weise hinsichtlich ihrer Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften, wie z.B. ihrer Kapazität und dem Insertionsmechanismus von Lithium-Ionen.

Im Gegensatz zu Graphit weisen amorphe Kohlenstoffe eine deutlich geringere Fernordnung auf. Sie bestehen aus (im Vergleich zu Graphit deutlich kleineren) Graphen-Einheiten von 2-4 nm Größe, von denen jeweils 3 - 10 Lagen mehr oder weniger parallel angeordnet sind [30, 31]. Im Extremfall sind die Graphenschichten völlig ungeordnet, so dass gar keine gestapelte Struktur vorliegt. Zwischen den Schichten resultieren Poren in der Größe der Graphen-Einheiten (Nanoporen) [30]. Diese Struktur wird in der Literatur häufig als „Kartenhaus-Struktur“ bezeichnet [32].



**Abbildung 2.6:** „Kartenhaus-Struktur“ von amorphem Kohlenstoff (gemäß [33]).

Aus dieser ungeordneten Struktur resultiert unter anderem eine deutlich geringere Dichte ( $\sim 1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) [34] als für Graphit ( $\sim 2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Außerdem weisen diese Materialien aufgrund der zufälligen Anordnung der Graphen-Einheiten keine Anisotropie auf. Hinsichtlich der Verwendung amorpher Kohlenstoffe als Anodenmaterial ist vor allem eine Eigenschaft von essentieller Bedeutung: die Kapazität solcher Materialien ist mit bis zu  $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  [35] häufig deutlich höher als die von Graphit. Die Ursache dieser höheren Kapazität sind Lithium-Insertionsmechanismen, die von der zuvor für Graphit beschriebenen Interkalation abweichen. Da in amorphen Kohlenstoffen keine (oder nur wenig ausgeprägte) Stapelung von Graphenschichten auftritt, basiert die Insertion von Lithium nicht, oder nur zu geringen Anteilen, auf der Einlagerung zwischen den Schichten [36]. Statt dessen werden in der Literatur drei alternative Mechanismen der Lithium-Insertion vorgeschlagen.

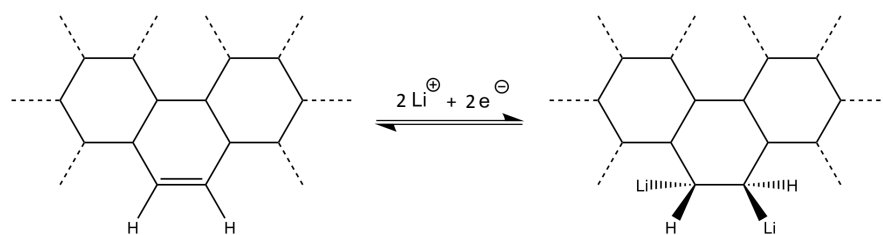


### Adsorption von Lithium

Aufgrund der ungeordneten Struktur der Graphenschichten in amorphen Kohlenstoffen und der daraus resultierenden Nanoporen zwischen denselben, können Lithium-Ionen an den Oberflächen der Schichten adsorbiert werden. Dadurch stehen theoretisch doppelt so viele Stellen zur Verfügung, an denen Lithium aufgenommen werden kann (siehe Abbildung 2.6). Dahn et al. konnten in ihren Publikationen zeigen, dass die Kapazität einer Anode aus amorphem Kohlenstoff mit dem Anteil singulärer – das heißt nicht gestapelter – Graphenschichten steigt [37].

### Kovalente Anbindung von Lithium

Ein weitere Insertionsmechanismus amorpher Kohlenstoffe liegt in deren chemischer Zusammensetzung begründet. Die Kohlenstoffatome an den Kanten von Graphenmolekülen sind, abhängig von den Synthesebedingungen, in unterschiedlichem Maße mit terminalen Wasserstoffen gesättigt. Aufgrund der verhältnismäßig kleinen Graphenmoleküle in amorphem Kohlenstoff kann der Anteil von Wasserstoff sehr hoch sein; das H/C-Verhältnis kann bis zu 0,3 betragen [31]. An den Kohlenstoffatomen mit terminalem Wasserstoffatom wird Lithium kovalent angebunden, eine (H-C)-Li-Spezies wird gebildet [30]. In Abbildung 2.7 ist dieser Insertionsprozess dargestellt.



**Abbildung 2.7:** kovalente Anbindung von Lithium an randständige Wasserstoff-gesättigte Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffatome der resultierenden (H-C)-Li-Gruppe sind  $sp^3$ -hybridisiert [31, 38].

Im Verlaufe der kovalenten Anbindung von Lithium ändert sich am entsprechenden Kohlenstoffatom die Hybridisierung von  $sp^2$  zu  $sp^3$ . Damit geht eine strukturelle Änderung des Graphens einher: an der Kante wird die Planarität aufgehoben [31]. Der Prozess verläuft reversibel, sodass dieser Mechanismus ebenfalls zur Lithium-Insertion und damit zur Steigerung der Kapazität der Anode beiträgt. Es konnte gezeigt werden,

dass die Kapazität einer Anode aus amorphem Kohlenstoff mit dem H/C-Verhältnis korreliert [30].

### **Abscheidung von elementarem Lithium**

Neben der Anordnung der Graphen-Einheiten und der chemischen Zusammensetzung hängt die Kapazität einer Anode aus amorphem Kohlenstoff auch von ihrer Porosität ab. Es gilt: je kleiner die durchschnittliche Porengröße, desto höher die Kapazität, da kleine Poren ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen haben [37]. Außerdem tragen Poren mit kleinen Porenöffnungen zur Steigerung der Kapazität bei. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.1.5 diskutiert. Dahn et al. beschreiben den Beitrag der Nanoporen zur Kapazität mit der Bildung von Clustern aus elementarem Lithium in deren Innern [39]. Im Gegensatz zu den beiden zuvor diskutierten Mechanismen steht ein hinreichender experimenteller Beleg für diese These allerdings aus.

## **2.6 Elektrolyt**

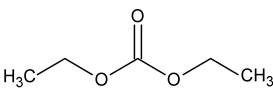
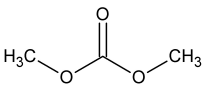

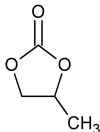
Die Vorzüge von Lithium-basierten galvanischen Zellen – hohe Potentialdifferenz, hohe Energiedichte, hohe Leistungsdichte etc. – waren bekannt, lange bevor derartige Systeme tatsächlich realisiert wurden. Der Vorzug der hohen Potentialdifferenz wird im Hinblick auf die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten jedoch zu einem Problem, das lange Zeit nicht kontrollierbar war: das Potential des Redoxpaares  $\text{Li}/\text{Li}^+$  liegt mit  $-3,04\text{ V}$  gegen die Normalwasserstoffelektrode weit unterhalb des Potentials der reduktiven Zersetzung von Wasser (vgl. Gleichung 2.1). Voraussetzung für die Entwicklung von (primären) Lithium-Batterien war folglich die Entwicklung neuer – nicht-wässriger – Elektrolytsysteme.

### **2.6.1 Lösungsmittel**

Das Problem wurde in den 1960er Jahren gelöst, als mit den sogenannten Alkylcarbonaten Lösungsmittel entwickelt wurden, deren reduktive Zersetzung erst bei deutlich niedrigeren Potentialen einsetzt. Diese Lösungsmittel ermöglichten die Darstellung von Elektrolyten, die zum Betrieb von Lithium-Batterien geeignet sind und später auch erfolgreich in Lithium-Ionen-Akkumulatoren verwendet wurden. Die Eignung von Ethylencarbonat (siehe Tabelle 2.3) als nicht-wässriges Solvens in Batterien wurde 1970 von Scrosati et al. demonstriert [40].

Alkylcarbonate finden bis heute Anwendung in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen und werden darüber hinaus häufig zu Forschungszwecken in Labor-Zellen verwendet. Da die dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimente mit diesem Lösungsmittelsystem durchgeführt wurden, soll der Schwerpunkt der Betrachtung dieser Substanzklasse gewidmet sein. Tabelle 2.3 listet exemplarisch die relevantesten Substanzen aus dieser Klasse auf.

**Tabelle 2.3:** Übersicht über die Eigenschaften ausgewählter Alkylcarbonate.

		Viskosität [mPa · s]	Permittivität [F · m]
Diethyl- carbonat (DEC)		0,75	2,81
Dimethyl- carbonat (DMC)		0,59	3,11
Ethylen- carbonat (EC)		1,90	89,78
Propylen- carbonat (PC)		2,53	64,92

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen linearen Carbonaten (z.B. Dimethyl- oder Diethylcarbonat) und zyklischen Carbonaten (z.B. Ethylen- und Propylencarbonat). Die beiden Gruppen unterscheiden sich vor allem hinsichtlich ihrer Viskosität und ihrer Permittivität.

Grundsätzlich ist man bei der Auswahl des Lösungsmittels für einen Elektrolyten daran interessiert, dass dieses möglichst nieder-viskos ist, da eine hohe Viskosität die ionische Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit herabsetzt. Gleichzeitig sollte das Lösungsmittel eine hohe Permittivität aufweisen, da dies eine hohe Löslichkeit des Leitsalzes gewährleistet. Wie aus Tabelle 2.3 hervorgeht, vereinigt keines der dort aufgeführten Alkylcarbonate beide Eigenschaften. Die beiden linearen Verbindungen (DEC und DMC) weisen zwar eine geringe Viskosität, jedoch auch eine niedrige Permittivität auf. Zyklische Alkylcarbonate haben generell eine höhere Viskosität und gleichzeitig eine höhere

Permittivität. Es ist eine gängige Strategie, über Gemische von zwei oder mehr dieser Substanzen ein Lösungsmittel mit dem bestmöglichen Kompromiss beider Kriterien zu erzeugen. Ein häufig verwendetes Gemisch ist z.B. EC:DEC (3:7), wobei konventionellerweise das Mischungsverhältnis in Bezug auf die Masse der beiden Substanzen angegeben wird.

Neben den Alkylcarbonaten existieren noch andere Elektrolytlösungsmittel wie fluorierte Alkylcarbonate [41], Organo-Schwefelverbindungen (z.B. Ethylensulfit) [42] und ionische Flüssigkeiten [43, 44].

### 2.6.2 Leitsalze

Eine weitere Schwierigkeit bei der Suche nach einem geeigneten Elektrolyten für Lithium-Batterien und Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist die Wahl eines geeigneten Leitsalzes. Viele Lithium-Salze, die im wässrigen löslich sind, weisen nur eine äußerst geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, da diese deutlich unpolarer sind. In Alkylcarbonaten löslich sind zum Beispiel  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  und  $\text{LiPF}_6$  [45]. Vor allem letzteres wird – wie auch in dieser Arbeit – häufig in Laborzellen verwendet.

### 2.6.3 Nicht-flüssige Elektrolyte

Weiterhin bestehen Elektrolyt-Konzepte, die gänzlich ohne ein Lösungsmittel auskommen. Dies sind auf der einen Seite Polymerelektrolyte (z.B. Polyethylenoxid-Lithiumsalz-Komplexe [46]), die bereits heute ausgereift sind, und auf der anderen Seite Lithiumhaltige leitfähige Kristalle (wie z.B.  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  [47]) die sich noch im Stadium der Grundlagenforschung befinden. Man spricht bei solchen System von *all solid state batteries*.

## 2.7 Separatoren

Zwischen der Anode und der Kathode einer Lithium-Ionen-Zelle muss (I) der Austausch von Lithium-Ionen gewährleistet sein und (II) elektrischer Kontakt – also der Kurzschluss – der beiden Elektroden verhindert werden. Letzteres wird über die räumliche Trennung durch eine poröse (nicht elektrisch leitende) Membran zwischen beiden realisiert. Um beide zuvor definierten Anforderungen zu erfüllen, wird das poröse Volumen des Separators mit dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Elektrolyten

getränkt. So können Lithium-Ionen frei zwischen den Elektroden ausgetauscht werden, während die elektrische Isolation derselben voneinander sichergestellt ist. Es existieren drei verschiedenen Arten von Separatoren für Lithium-Ionen-Zellen [48]: Polymermembranen, Faserfließstoffe und keramische Separatoren.

Um die beiden genannten Anforderungen zu erfüllen und reversiblen, dauerhaften und sicheren Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle zu ermöglichen, muss ein Separator verschiedene Eigenschaften vereinigen. Die wichtigsten sind:

- **chemische Inertheit** gegenüber allen anderen Materialien in der Zelle, mit denen Kontakt besteht. Dies gilt vor allem im Hinblick auf die Elektroden und die an ihnen herrschenden oxidativen bzw. reduktiven Bedingungen, aber auch für den Elektrolyten.
- **mechanische Stabilität**, vor allem hinsichtlich der Volumenänderung der Zelle im Betrieb und dem damit einhergehenden mechanischen Stress, aber auch der potentiellen Zerstörung durch dendritisch abgeschiedenes Lithium.
- **hinreichende Porosität** sowohl quantitativ (in der Regel beträgt sie zwischen 30 und 55 %) als auch die Größe und Struktur betreffend. So müssen die Poren kleiner sein als die Partikel der Aktivmaterialien der beiden Elektroden und der inaktiven Materialien (z.B. Leitadditive). Außerdem muss die Struktur der Poren möglichst gewunden sein, damit keine durchgehenden Löcher auftreten.
- **hohe Permeabilität** des Elektrolyten innerhalb der porösen Struktur.

Neben diesen notwendigen Bedingungen für die Eignung einer Membran als Separator einer Lithium-Ionen-Zelle werden für die Anwendung in kommerziellen Zellen noch weitere – vor allem sicherheitsrelevante – Anforderungen an die entsprechenden Materialien gestellt.

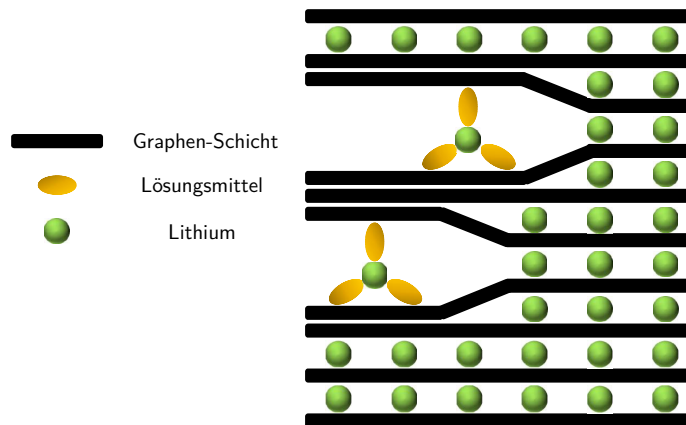
# 3 Oberflächenfilme an Lithium-Ionen-Elektroden

In den Kapiteln 2.2 und 2.3 wurden die fundamentalen elektrochemischen Prinzipien von Lithium-Ionen-Elektroden erklärt. Dabei lag der Fokus auf der makroskopischen Betrachtung des Ladungstransfers zwischen flüssiger Phase (Elektrolyt) und fester Phase (Aktivmaterial). Diese Simplifizierung unterschlägt die Tatsache, dass zwischen den beiden Phasen häufig eine weitere Phase auftritt, die für den Transport von Lithium-Ionen von großer Bedeutung ist. An vielen Lithium-Ionen-Elektroden – vor allem an Anoden – kommt es an der Oberfläche der Aktivmaterial-Partikel zur Ausbildung von Filmen, die eine Barriere für den Austausch von Lithium-Ionen zwischen fester und flüssiger Phase darstellen. In diesem Kapitel werden die Bildungsmechanismen, die elektrochemischen Eigenschaften, die Struktur und die Relevanz derartiger Oberflächenfilme für die Funktionalität einer Lithium-Ionen-Elektrode beschrieben.

## 3.1 Anodische Oberflächenfilme

In Kapitel 2.6 wurde die Schwierigkeit beschrieben geeignete, das heißt elektrochemisch stabile Elektrolyte für die Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen herzustellen. Gängige – meist wässrige – Elektrolytsysteme, die in anderen elektrochemischen Speichermedien eingesetzt werden, sind innerhalb des Potentialbereichs, in dem Lithium-Ionen-Zellen betrieben werden thermodynamisch nicht stabil, die schnelle Degradation des Systems ist die Folge. Die vermeintlich naheliegende Lösung dieses Problems, der Einsatz unreaktiver Lösungsmittel – wie z.B. Ether – stellt an dieser Stelle nur eine Problemverlagerung dar: zwar wird auf diese Weise die reduktive Zersetzung an der Oberfläche der Anode unterbunden, aufgrund der hohen strukturellen Flexibilität des Graphits – genauer gesagt der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Graphenschichten – würde zur Interkalation von solvatisierten Lithium-Ionen führen (Co-Interkalation) [49]. Der deutlich erhöhte Radius des solvatisierten Ions würde zu einer irreversiblen Aufweitung der Bindungen zwischen den Schichten des Graphits führen (Exfoliation, vgl.

Abbildung 3.1). Die thermodynamische Stabilität des Elektrolyten – bzw. an dieser Stelle des Elektrolyt-Lösungsmittels – würde folglich mit einem zusätzlichen Alterungsmechanismus erkaufte, der der erzielten Langlebigkeit des Systems im Wege stünde.



**Abbildung 3.1:** Exfoliation einer Graphit-Anode infolge von Interkalation solvatisierten Lithiums (Co-Interkalation).

Für den dauerhaft reversiblen Betrieb einer Graphit-Interkalations-Elektrode – und im Allgemeinen einer Lithium-Ionen-Zelle – ist folglich die Unterdrückung beider beschriebener Alterungsprozesse erforderlich. Daraus folgt unmittelbar, dass (I) die Elektrode elektronisch gegenüber dem Elektrolyten isoliert sein muss, um die Reaktion desselben zu inhibieren und dass (II) die Permeabilität der Oberfläche der Elektrode gegenüber Lösungsmittelmolekülen unterbunden werden muss. Gleichzeitig muss reversibler Austausch von Lithium-Ionen zwischen beiden Phasen gewährleistet bleiben. Eine potentielle Lösung stellt die (passivierende) Bedeckung der Oberfläche der Elektrode mit einem Film eines festen Elektrolyten dar, der die genannten Eigenschaften auf sich vereint.

### 3.1.1 Passivierung der Anode durch Oberflächenfilme

Derartige passivierende Filme auf der Oberfläche von Elektroden wurden erstmals 1979 von Peled et al. in Bezug auf Alkali- und Erdalkalimetall-basierten Elektroden in nicht-wässrigen Systemen beschrieben [50]. Grundlage der Postulierung derartiger Filme stellten Beobachtungen an solchen Systemen dar, bei denen es unter reduktiven Bedingungen in Lösungen verschiedener Metallsalze (hier Aluminium und Lithium) nicht zur Abscheidung des thermodynamisch erwarteten Produkts kam (Aluminium), sondern vielmehr

die reaktivere Spezies (Lithium) reduktiv umgesetzt wurde. Die Schlussfolgerung bestand in der Annahme, dass in nicht-wässrigen Alkali-Systemen eine gegenüber wässrigen Systemen veränderte Kinetik der vorherrschende Einfluss auf die Produktbildung ist.

Als Ursache für diese veränderte Kinetik wurde die Bildung eines passivierenden Films auf der Oberfläche der Elektroden angenommen, die bei Kontakt des Lösungsmittels mit der Elektrode stattfindet. Dieser Film weist die oben genannten Eigenschaften auf: er ist elektronisch isolierend, nicht-permeable für Lösungsmittelmoleküle und nur selektiv kationenleitend – in diesem Fall für Lithium-Ionen. Derartige Filme werden aufgrund ihrer Lage zwischen der Elektrode und dem (flüssigen) Elektrolyten als *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) bezeichnet. In späteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es zu einer analogen Filmbildung auf Graphit-Interkalations-Elektroden kommt.

### 3.1.2 Formierung einer Graphit-Interkalationselektrode

Während der erstmaligen Ladung einer Graphit-Interkalationselektrode kommt es an der Oberfläche derselben zur reduktiven Zersetzung von verschiedenen Bestandteilen des Elektrolyten. Die resultierenden Zersetzungsprodukte sind dabei in vielen Fällen im Elektrolytlösungsmittel schwerlöslich, sodass sie als fester Rückstand auf der Oberfläche verbleiben und dort die SEI bilden. Da der Ladeprozess in der Regel galvanostatisch durchgeführt wird, verläuft die Umsetzung der verschiedenen Bestandteile in Abhängigkeit des vorliegenden Potentials. Folglich werden zunächst die reaktivsten Spezies umgesetzt, die weniger reaktiven folgen bei niedrigeren Potentialen. Der SEI-Bildungsprozess ist folglich durch eine hohe Selektivität gekennzeichnet [51]. Gemäß den Veröffentlichungen von Novak et al. [52] kann der Prozess der SEI-Bildung in drei relevante Potentialbereiche unterteilt werden:

**Tabelle 3.1:** Potentialabhängige Reaktivität einer Graphitanode [52].

$E / V$ vs. $\text{Li}/\text{Li}^+$	Reaktion	
1,3	Reduktive Zersetzung von Wasser	(I)
	Reduktive Zersetzung von Leitsalz-Anionen	(II)
0,8	Reduktive Zersetzung des Lösungsmittels	(III)
0,2	Interkalation von Lithiumionen ins Graphit	

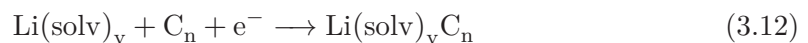


Folglich finden während der Formierung einer Lithium-Ionen-Zellen zunächst die mit (I)-(III) bezeichneten Reaktionstypen statt, bevor es nach deren Abschluss zur Interkalation von Lithium-Ionen ins Graphit kommt. Eine Übersicht über die verschiedenen SEI-bildenden Zersetzungsreaktionen zeigt Tabelle 3.2. Darin sind die einzelnen Reaktionen gemäß der in Tabelle 3.1 beschriebenen Reaktionstypen gegliedert.

Für alle Bestandteile des Elektrolyten existiert eine Vielzahl verschiedener Reaktionswege und folglich eine große Bandbreite möglicher Produkte. Vor allem der Umsatz von DEC über radikalische Zwischenstufen (Gleichungen 3.6 & 3.7) führt zu einer komplexen Zusammensetzung des gebildeten Films. Eine wichtige gemeinsame Eigenschaft aller auf der Oberfläche gebildeten Salze ist, dass sie Lithium-Ionen-leitend sind. Grundsätzlich lassen sich die entstehenden Produkte in zwei Klassen unterteilen: organische wie z.B.  $\text{LiCO}_3\text{R}$  und anorganische wie z.B.  $\text{LiF}$ . Die SEI ist folglich ein System, das aus zwei verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften bestehen kann.

### 3.1.3 Bildungsmechanismus der organischen SEI

Gemäß Besenhard et al. [56] verläuft der Aufbau der organischen SEI über die Bildung sogenannter solvatisierter Graphit-Interkalations-Verbindungen. Die Bildung von ternären Interkalationsverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Li(solv)}_y\text{C}_n$  ist gegenüber binären Interkalationsverbindungen vom Typ  $\text{LiC}_n$  thermodynamisch bevorzugt, solange der Lithiumgehalt relativ gering ist. Da zu Beginn der Formierung einer Lithium-Ionen-Zelle die negative Ladung der Anode über viele Kohlenstoffatome verteilt ist und somit ein relativ weiches Anion vorliegt, ist die Wechselwirkung mit einem harten Lithium-Kation gering – das weichere solvatisierte Lithium-Ion wird bevorzugt interkaliert. Das kritische Verhältnis von C/Li, bis zu dem die Bildung von ternären Interkalationsverbindungen bevorzugt abläuft, wird mit  $n \geq 18$  angegeben. In Gleichung 3.12 ist die Bildung ternärer Interkalationsverbindungen an Graphitanoden dargestellt:



Der elektrochemisch gesteuerten Einlagerung von solvatisierten Lithium-Ionen folgt eine – langsamere – chemische Reduktion der ko-interkalierten Solvensmoleküle. Während der Formierung wird folglich zunächst das Edukt der organischen SEI elektrochemisch gebildet, die Bildung der SEI selbst ist ein chemischer Prozess.

**Tabelle 3.2:** SEI-Bildende Reaktionen von Elektrolyt-Lösungsmittel (EC, DMC) und Leitsalz ( $\text{LiPF}_6$ ) an Graphit-Elektroden [49, 51, 53–55].

(I)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Li}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}} \text{LiOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	(3.1)
	$\text{LiOH} \xrightarrow{\text{Li}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}} \text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	(3.2)
(II)	$\text{LiPF}_6 \xrightarrow{n \text{Li}^{\oplus} + n \text{e}^{\ominus}} \text{LiF} \downarrow + \text{Li}_x\text{PF}_y$	(3.3)
(III)	$2 \text{EC} \xrightarrow{2 \text{Li}^{\oplus} + 2 \text{e}^{\ominus}} \text{LiO}^{\oplus} \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^{\ominus} \text{Li}^{\oplus} \downarrow + \text{C}_2\text{H}_4 \uparrow$	(3.4)
	$\text{EC} \xrightarrow{2 \text{Li}^{\oplus} + 2 \text{e}^{\ominus}} \text{LiO}^{\oplus} \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Li}^{\oplus}$	(3.5)
	$\text{DMC} \xrightarrow{\text{Li}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Li}^{\oplus} + \cdot\text{CH}_3$	(3.6)
	$\text{DMC} \xrightarrow{\text{Li}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\cdot + \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Li}^{\oplus}$	(3.7)
	$\text{LiO}^{\oplus} \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^{\ominus} \text{Li}^{\oplus} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + (\text{CH}_2\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \uparrow$	(3.8)
	$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{Li}^{\oplus} + 2 \text{e}^{\ominus}} \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO} \uparrow$	(3.9)
	$\text{LiPF}_6 \rightleftharpoons \text{LiF} \downarrow + \text{PF}_5 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 2 \text{HF} + \text{PF}_3\text{O}$	(3.10)
	$\text{LiO}^{\oplus} \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^{\ominus} \text{Li}^{\oplus} + \text{Li}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{HF}} \text{LiF} \downarrow + \text{HO}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3$	(3.11)

### 3.1.4 Struktur der SEI

Gemäß Abschnitt 3.1.2 besteht die SEI aus organischer und anorganischer Phase. Dabei dominiert zu Beginn der Formierung die Bildung von organischer SEI nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus. Gemäß der Untersuchungen von Zhang et al. [57] stellt diese organische SEI einen temporären Film dar, der in der Folge in anorganische SEI umgewandelt wird. In den Gleichungen 3.8 - 3.11 in Tabelle 3.2 sind die relevantesten Reaktionen, die zu dieser Umwandlung führen dargestellt.

Im Wesentlichen finden die Reaktionen, die zur Umwandlung der organischen in anorganische SEI führen während des initialen Ladezyklus statt, sodass nach diesem Zyklus eine weitestgehend definierte Struktur der SEI vorliegt. Trotzdem kommt es in den folgenden Ladezyklen einer Graphit-Anode zu weiteren strukturellen Veränderungen der SEI. So konnten Bryngelsson et al. zeigen, dass der Anteil von LiF in der SEI in den ersten 50 Ladezyklen signifikant weiter ansteigt [58]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen organischer und anorganischer SEI ist deren unterschiedlich ausgeprägte Lithium-Leitfähigkeit. Sie ist für anorganische Lithium-Salze deutlich höher als für organische Verbindungen [57]. Dies führt dazu, dass der Widerstand der SEI im frühen Stadium der Formierung deutlich höher ist, als nach deren Abschluss. Die Zusammensetzung der SEI ist somit ein maßgeblicher Faktor für die Leistungsfähigkeit einer Graphit-Anode.

Peled et al. konnten 1999 zeigen, dass die Zusammensetzung der gebildeten SEI an einer Graphit-Anode von der Ausrichtung der Kohlenstoff-Partikel abhängt [59]. Graphit hat zwei unterschiedlich geartete Oberflächen, die basale Schicht und die Querschnittsfläche (vgl. Abbildung 2.4). Dabei spielen die beiden Oberflächen – und damit die auf ihnen gebildete SEI – für die Funktionalität der Anode verschiedene Rollen: an der Querschnittsfläche passiert in Richtung der Graphenschichten des Graphits die Einlagerung des Lithiums, während die basale Fläche nicht durchlässig ist. Daraus ergeben sich verschiedene Anforderungen an die darauf gebildeten Filme. So muss an der Querschnittsfläche neben der elektronischen Isolation auch der Stofftransport von Lithium-Ionen gewährleistet sein und gleichzeitig die Durchlässigkeit von Solvensmolekülen unterbunden werden. Auf der basalen Fläche hingegen ist eine elektrische Isolierung hinreichend [59]. Tatsächlich unterscheidet sich die SEI an den beiden Flächen sowohl qualitativ als auch quantitativ. Während an der Querschnittsfläche maßgeblich anorganische SEI gebildet wird (infolge der Weiterreaktion gemäß der Gleichungen 3.8 - 3.11), dominiert auf der basalen Fläche die Bildung von SEI aus vornehmlich organischen Bestandteilen.

### 3.1.5 Filmbildung an amorphem Kohlenstoff

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Prozesse der SEI-Bildung beziehen sich auf die Verwendung von Graphit als Anode. Auch an der Oberfläche amorpher Kohlenstoffe kommt es im initialen Ladeschritt zur Filmbildung. Die zugrunde liegenden (elektro-)chemischen Prozesse entsprechen dabei weitestgehend denen der Filmbildung an Graphit [36] (siehe Tabelle 3.2). Dennoch ergeben sich aus der Struktur amorpher Kohlenstoffe (siehe Abschnitt 2.5.2) Unterschiede in der Ausbildung dieser Filme: amorphe Kohlenstoffe sind hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten isotrop [36], eine bevorzugte Bildung organischer oder anorganischer Phase in Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften der Partikel findet nicht statt. Darüber hinaus unterscheiden sich die Filmbildungsprozesse in ihrem quantitativen Ausmaß: die mit der Bildung von SEI assoziierte irreversible Kapazität ist für amorphe Kohlenstoffe höher als für Graphit ( $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  bzw.  $10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [60]. Ursache der ausgeprägteren SEI-Bildung ist die größere elektrochemisch aktive Oberfläche [61]. Vor allem die Porenstruktur der Partikel hat großen Einfluss auf die SEI-bedingte irreversible Kapazität: überschreitet die Öffnung der Poren eine bestimmte Größe, sodass Elektrolyt eindringen kann, kommt es an der Oberfläche von deren Innern zu SEI-Bildung. Neben der Erhöhung der irreversiblen Kapazität kommt es gleichzeitig zur Verringerung der reversiblen Kapazität der Elektrode, da die Poren als Adsorptionsfläche für Lithium nicht mehr zur Verfügung stehen [37].

Im Verlaufe der Formierung von Anoden aus amorphem Kohlenstoff treten häufig irreversible Kapazitäten auf, deren Ausmaß das der Filmbildung durch Elektrolytzersetzung teilweise deutlich übertreffen ( $\sim 180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Folglich kommt es an diesen Elektroden noch zu weiteren irreversiblen Reaktionen. Xing et al. konnten zeigen, dass diese zusätzliche irreversible Kapazität maßgeblich auf Reaktionen von Lithium mit funktionalen Gruppen und adsorbierten Substanzen an der Oberfläche der Graphen-Einheiten zurückzuführen ist. Vor allem  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  können durch Exposition der Probe mit Luft an der Elektrodenoberfläche immobilisiert werden und während der Formierung irreversibel mit Lithium reagieren. Werden die Elektroden in inerte Atmosphäre prozessiert, so kann die irreversible Kapazität deutlich reduziert werden [60].

### 3.1.6 Alterung der SEI

Die SEI ist wie alle anderen Bestandteile einer Lithium-Ionen-Zelle Alterungsprozessen unterworfen. Diese äußern sich in einem ansteigenden Durchtrittswiderstand durch

die SEI. Die Ursache dieser Alterung ist in Volumensveränderungen der Anode während der (De-)Interkalation von Lithium-Ionen begründet. Dies führt zu Rissen in der SEI, wodurch es zu weiterer Reaktion des Elektrolyten mit der aktiven Oberfläche der Elektrode kommen kann. Diese Zerstörung und anschließende Reparatur des Oberflächenfilms führt zu einer geringfügigen Zunahme der Stärke der SEI, die sich in ihrem Widerstand niederschlägt [51]. An Anoden aus amorphem Kohlenstoff ist dieser Alterungsprozess weniger ausgeprägt, da die Volumenexpansion dieser Materialien deutlich geringer ist. Im Allgemeinen haben derartige Anoden daher eine stabilere SEI [36].

## 3.2 Kathodische Oberflächenfilme

Während die Bildung von Filmen auf Lithium-Ionen-Anoden ein generell auftretender Effekt ist, der aufgrund der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Funktion dieses Films bewusst herbeigeführt wird, ist die Ausbildung kathodischer Grenzfilme abhängig vom eingesetzten Kathodenmaterial. In der Literatur sind verschiedene Mechanismen, die zur Bildung von Filmen auf Lithium-Ionen-Kathoden führen beschrieben. Dabei ist sowohl die Ausprägung der Filmbildung, als auch der zugrundeliegende Mechanismus maßgeblich durch die Eigenschaften des eingesetzten Aktivmaterials begründet. Verschiedene Prozesse der Filmbildung auf den Oberflächen von Kathoden sind unter anderem für  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beschrieben [62]. Besonders ausgeprägt ist die Bildung solcher Oberflächenfilme an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Da dieses Material maßgeblich in dieser Arbeit untersucht wurde, steht es in den folgenden Abschnitten im Mittelpunkt der Betrachtung. Die verschiedenen Prozesse, die der Filmbildung an diesem Material zugrunde liegen, als auch die (elektro-)chemischen Eigenschaften solcher Filme weichen zum Teil deutlich von denen anodischer Filme ab.

### 3.2.1 Filme aus Elektrolyt-Zersetzungsprodukten

Im Vergleich mit vielen anderen Kathoden-Materialien weisen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden gegenüber Elektrolytsystemen vom Typ (EC:DEC |  $\text{LiPF}_6$ ) eine deutlich gesteigerte Reaktivität auf. Infolge dessen sind derartige Elektrolyte bei Kontakt mit der Oberfläche dieser Kathoden nicht elektrochemisch stabil. So kommt es im Verlauf des Ladens beim Überschreiten von Potentialen von etwa 3,75 V zur folgenden oxidativen Zersetzung des Elektrolyten [63]:

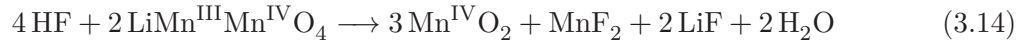


Ähnlich wie auf der anodischen Seite ist die Bildung dieser Filme maßgeblich auf die frühen Lade- bzw. Entladeschritte begrenzt. Die passivierende Wirkung dieser Filme unterdrückt in der Folge die weitere Oxidation von Elektrolytbestandteilen an der Oberfläche der Kathode. Die Reaktivität des Aktivmaterials gegenüber der Elektrolytlösung ist maßgeblich abhängig von der Nukleophilie des betrachteten Metalloxids. Besonders ausgeprägt ist sie für  $\text{LiNiO}_2$ . Hier kann es bereits im reduzierten – sprich entladenen – Zustand zur Reaktion mit der Lösung kommen [51]. Durch die Reduktion des Aktivmaterials kommt es zusätzlich zur (irreversiblen) Zersetzung des Elektrolyten auch zur Entladung der Kathode.

Neben der Bildung von Filmen aus Oxidationsprodukten des Elektrolyten ist ebenfalls die Abscheidung löslicher SEI-Bestandteile der Anode auf der Oberfläche der Kathode beschrieben.

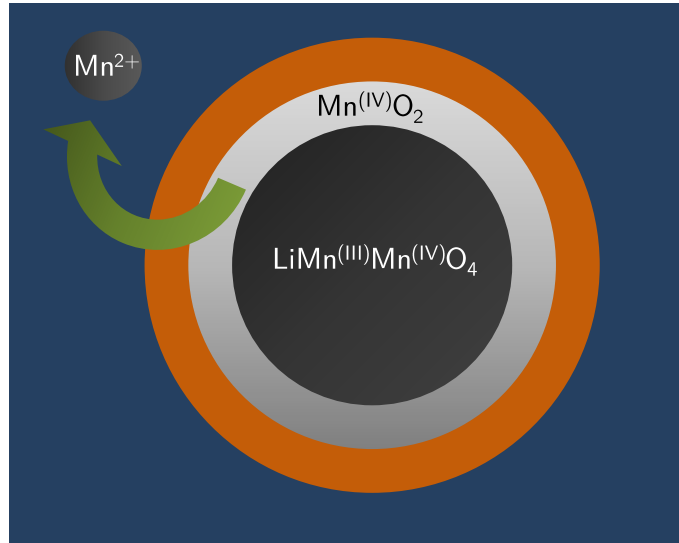
### 3.2.2 Filmbildung durch Degeneration des Aktivmaterials

Während die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Filme weitestgehend die kathodische Entsprechung der bekannten anodischen Prozesse darstellen, kommt es im Verlauf der Zyklierung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden zur Ausbildung eines zusätzlichen Filmtypus. Der Eintrag von Wasser in den Elektrolyten führt nach Gleichung 3.10 zur Bildung von HF. Im dadurch generierten sauren Milieu kommt es an der Oberfläche einer entladenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode zu folgender Disproportionierungsreaktion [64]:



Wie aus den Gleichungen 3.10 und 3.14 hervorgeht, wird die Zersetzung des Elektrolyten und die aus der Bildung von HF resultierende Disproportionierung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  von Wasser katalysiert. Spuren von Wasser im Elektrolyten sind folglich hinreichend, um eine fortschreitende Degeneration von Elektrolyt und Kathode zu bewirken. Das bei der Disproportionierung entstehende  $\text{Mn}^{2+}$  ist im Elektrolyt-Lösungsmittel löslich, sodass die Umsetzung des Aktivmaterials irreversibel ist. Graphik 3.2 stellt den Degenerationsprozess und die damit einhergehende Filmbildung einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode dar.

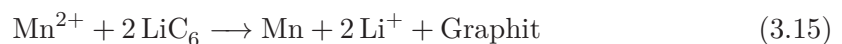
Die Disproportionierung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  führt damit zu irreversiblen Verlust von Aktivmaterial und somit zu einem Rückgang der Kapazität der Kathode während des Zyklierens.



**Abbildung 3.2:** Filmbildung an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden infolge von Degeneration des Aktivmaterials (gemäß [62]).

rens. Darüber hinaus führt die Reaktion an der Oberfläche der Aktivmaterialpartikel zur Anreicherung von  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ . Diese Spezies kann in der Folge nicht mehr an der Oxidation der Kathode teilnehmen und stellt folglich einen elektrochemisch inaktiven Film dar (siehe innerer Film in Abbildung 3.2). Zusätzlich trägt das entstehende (schwerlösliche)  $\text{LiF}$  zur Ausbildung des Films bei. Die Anwesenheit dieser Lithium-haltigen Spezies im Film führt dazu, dass dieser Lithium-Ionen-leitend ist. Das gebildete (lösliche)  $\text{Mn}^{2+}$  kann außerdem in Anwesenheit von Fluorid einen schwerlöslichen  $\text{MnF}_2$ -Film auf der Oberfläche der Kathodenpartikel bilden. Im Gegensatz zu Oberflächenfilmen, die aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten bestehen, werden die beschriebenen Filme in diesem Fall aus Produkten des Aktivmaterials aufgebaut.

Zusätzlich zu den dargestellten Effekten zur Filmbildung an der Kathode kann das aus dem Aktivmaterial herausgelöste  $\text{Mn}^{2+}$  auch zur Degeneration der Anode beitragen. Durch Reduktion kommt es an der Oberfläche zur Ablagerung von elementarem Mangan. Dadurch wird der Lithium-Ionen-Transfer durch die Phasengrenzschicht gestört [65].



Neben der Degeneration der Anode führt die Reduktion von  $\text{Mn}^{2+}$  somit auch zur Entladung der Anode [62].

### 3.2.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Filme

An Lithium-Ionen-Kathoden kommt es, ähnlich wie zuvor bereits für Anoden beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.5), häufig schon nach deren Präparation zur Ausbildung eines weiteren Oberflächenfilms: bei Exposition mit Luft reagieren Lithium-reiche Teile der Oberfläche des Aktivmaterials mit  $\text{CO}_2$  und bilden eine Deckschicht aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Vor allem für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$  ist dieser Prozess der Filmbildung besonders ausgeprägt [63, 66]. Im Gegensatz zu den Anoden einer Lithium-Ionen-Zelle, deren Oberflächenfilm erst im Verlauf des Betriebes gebildet werden, können Kathoden folglich schon nach der Herstellung einen Oberflächenfilm aufweisen.



# 4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine analytische Methode zur Untersuchung elektrochemischer Systeme. Sie zeichnet sich vor allem durch ihre hohe Präzision und ihren nicht-invasiven Charakter aus. Sie ist daher besonders zur Durchführung von in-situ Experimenten an elektrochemischen Systemen geeignet. Dieses Kapitel beschreibt zunächst die elektrotechnischen Grundlagen dieser Methode, um anschließend ihre Anwendung auf elektrochemische Systeme zu skizzieren [67]<sup>2</sup>. Außerdem wird das Ersatzschaltbild-Fitting als Methode der qualitativen und quantitativen Interpretation von Impedanzspektren beschrieben. Zuletzt wird gezeigt, wie die EIS zur Aufklärung der Kinetik von Elektroden eingesetzt werden kann.

## 4.1 Die Impedanz

Die Impedanz  $Z$  – auch Wechselstromwiderstand genannt – beschreibt das Verhältnis einer Wechselspannung  $U$  und des resultierenden Wechselstroms  $I$ :

$$Z = \frac{U}{I} \quad (4.1)$$

Eine zeitabhängige Wechselspannung  $U$  mit der Amplitude  $U_0$  und der Kreisfrequenz  $\omega$  wird durch Gleichung 4.2 beschrieben:

$$U(t) = U_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (4.2)$$

Der resultierende zeitabhängige Strom  $I$  mit der Amplitude  $I_0$  beträgt:

$$I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t + \phi) \quad (4.3)$$

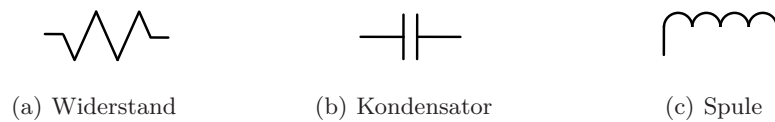
---

<sup>2</sup>Sofern nicht anders angegeben ist diese Quelle die Grundlage der Abschnitte 4.1 - 4.4

Hier ist  $\phi$  der Phasenwinkel zwischen der Wechselspannung und dem Wechselstrom. Wird eine Wechselspannung an einen elektrischen Schaltkreis angelegt, so sind die Amplitude  $I_0$  des resultierenden Wechselstroms, sowie dessen Phasenverschiebung  $\phi$  abhängig vom Aufbau des Schaltkreises.

### 4.1.1 Elektrische Bauelemente

Ein elektrischer Schaltkreis kann mittels passiver elektrischer Bauelemente beschrieben werden:



**Abbildung 4.1:** Passive elektrische Bauelemente eines Schaltkreises

In einem elektrischen Schaltkreis resultiert aus einem Widerstand ein ohmscher Widerstand  $R$ , aus einem Kondensator eine Kapazität  $C$  und aus einer Spule eine Induktivität  $L$ . Für die einzelnen Beiträge gelten folgende Zusammenhänge für das Verhältnis von Strom und Spannung sowie der entsprechenden Größe  $R$ ,  $C$  und  $L$ :

$$U(t) = RI(t) \quad (4.4)$$

$$U(t) = \frac{1}{C} \int I(t) dt \quad (4.5)$$

$$U(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad (4.6)$$

### 4.1.2 Komplexe Beschreibung eines Wechselstroms

Aufgrund der Zeitabhängigkeit von Wechselspannung und Wechselstrom ist es für die Beschreibung der Impedanz von Vorteil, die beiden Größen durch komplexe Ausdrücke zu beschreiben. Dies geschieht auf Grundlage der Gleichungen 4.7-4.11. Die Eulersche Formel 4.7 beschreibt den fundamentalen Zusammenhang zwischen trigonometrischen Funktionen und der komplexen Exponentialfunktion:

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x) \quad (4.7)$$

Der cos-Term kann folglich dargestellt werden als:

$$\cos(x) = \text{RE}\{e^{ix}\} \quad (4.8)$$

Mit dem Zusammenhang für Exponentialfunktionen

$$e^{i(x+y)} = e^{ix} \cdot e^{iy} \quad (4.9)$$

ergibt sich für Gleichung 4.8:

$$\cos(x+y) = \text{RE}\{e^{i(x+y)}\} \quad (4.10)$$

$$\cos(x+y) = \text{RE}\{e^{ix} \cdot e^{iy}\} \quad (4.11)$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann der Ausdruck für den zeitabhängigen Wechselstrom (Gl. 4.3) dargestellt werden als:

$$I(t) = \text{RE}\{I_0 \cdot e^{i\phi} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.12)$$

Die Amplitude  $I_0$  und der Phasenwinkel  $\phi$  können in Form eines Phasors als die komplexe Amplitude  $\hat{I}$  dargestellt werden.

$$\hat{I} = I_0 \cdot e^{i\phi} \quad (4.13)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 4.12 zu:

$$I(t) = \text{RE}\{\hat{I} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.14)$$

analog dazu gilt für die Spannung:

$$U(t) = \text{RE}\{\hat{U} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.15)$$

Über den Zusammenhang

$$\frac{d}{dt} \text{RE}\{f(t)\} = \text{RE}\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} \quad (4.16)$$

in dem  $f$  eine kontinuierliche Funktion von  $t$  ist resultiert

$$\frac{dI(t)}{dt} = \text{RE}\{i\omega\hat{I} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.17)$$

und analog dazu

$$\frac{dU(t)}{dt} = \text{RE}\{i\omega\hat{U} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.18)$$

### Induktivität

Setzt man in Gleichung 4.6, die das Verhalten einer Induktivität  $L$  in einem elektrischen Schaltkreis beschreibt, den Ausdruck für  $U(t)$  aus Gleichung 4.15 und den für die Ableitung des Stroms nach der Zeit  $\frac{dI(t)}{dt}$  ein, so ergibt sich:

$$\text{RE}\{\hat{U} \cdot e^{i\omega t}\} = L \cdot \text{RE}\{i\omega\hat{I} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.19)$$

über den Zusammenhang

$$i = e^{i\pi/2} \quad (4.20)$$

vereinfacht sich Gleichung 4.19 zu:

$$\text{RE}\{\hat{U} \cdot e^{i\omega t}\} = L \cdot \text{RE}\{\omega\hat{I} \cdot e^{i(\omega t + \pi/2)}\} \quad (4.21)$$

Die Gleichung 4.21 zeigt, dass sich im Falle einer Induktivität in einem Schaltkreis die Potentialdifferenz und der Strom nicht in Phase befinden. Gleichung 4.19 vereinfacht sich zu:

$$\hat{U} = i\omega L\hat{I} \quad (4.22)$$

### Kapazität

Durch Integration von Gleichung 4.5 ergibt sich:

$$I(t) = C \frac{dU(t)}{dt} \quad (4.23)$$

Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck für  $I(t)$  aus Gleichung 4.14, sowie den Ausdruck für die Ableitung der Spannung nach der Zeit  $\frac{dU(t)}{dt}$  aus Gleichung 4.18 ein, so erhält man:

$$\text{RE}\{\hat{I} \cdot e^{i\omega t}\} = C \cdot \text{RE}\{i\omega\hat{U} \cdot e^{i\omega t}\} \quad (4.24)$$

bzw.

$$\operatorname{RE}\{\hat{I} \cdot e^{i\omega t}\} = C \cdot \operatorname{RE}\{\omega \hat{U} \cdot e^{i(\omega t + \pi/2)}\} \quad (4.25)$$

Der Strom ist nicht in Phase mit der Spannung. Aus Gleichung 4.24 ergibt sich als Strom-Antwort auf eine angelegte Wechselspannung an einer Kapazität  $C$

$$\hat{I} = iC\omega \hat{U} \quad (4.26)$$

### Widerstand

Analog dazu kann der entsprechende Ausdruck für einen Widerstand formuliert werden als:

$$\hat{U} = R\hat{I} \quad (4.27)$$

Aufgrund der Definition der Impedanz für ein elektrisches Bauelement:

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \quad (4.28)$$

gilt für die Impedanz der einzelnen Bauelemente:

$$Z_R = R \quad (4.29)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (4.30)$$

$$Z_L = i\omega L \quad (4.31)$$

Die Impedanz von Kondensatoren und Induktivitäten ist folglich abhängig von der Frequenz des angelegten Wechselstroms; Ohmsche Widerstände sind unabhängig von der Frequenz des Wechselstroms.

### 4.1.3 Impedanz von elektrischen Schaltkreisen

In einem elektrischen Schaltkreis können verschiedene elektrische Bauelemente in Reihen- und in Parallelschaltungen miteinander verknüpft sein. Für die Impedanz  $Z$  einer Reihenschaltung zweier elektrischer Bauelemente mit den Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$  gilt:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (4.32)$$

für einer Parallelschaltung der beiden Elemente gilt:

$$Z = \left( \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right)^{-1} \quad (4.33)$$

Für die Impedanz einer Parallelschaltung eines Widerstandes  $R$  und einer Kapazität  $C$  (im Folgenden RC-Glied genannt) gilt folglich:

$$Z_{\text{RC}} = \left( \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \right)^{-1} \quad (4.34)$$

mit den Ausdrücken für die Impedanz von  $R$  und  $C$  gemäß der Gleichungen 4.29 und 4.30 ergibt sich:

$$Z_{\text{RC}} = \left( \frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} \quad (4.35)$$

$$\Leftrightarrow Z_{\text{RC}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad (4.36)$$

$$\Leftrightarrow Z_{\text{RC}} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (4.37)$$

Die Impedanz eines RC-Gliedes ist folglich ebenfalls frequenzabhängig. Für sehr hohe bzw. für sehr niedrige Frequenzen nimmt die Impedanz eines RC-Gliedes  $Z_{\text{RC}}$  folgende Werte an:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{\text{RC}} = 0 \quad (4.38)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{\text{RC}} = R \quad (4.39)$$

Die Darstellung der komplexen Impedanz  $Z$  kann in einem Zeigerdiagramm wie in Abbildung 4.2 erfolgen<sup>3</sup>. Der reale Anteil  $\text{RE}$  der Impedanz ist hier auf der waagerechten

---

<sup>3</sup>Anmerkung: die Art der Auftragung entspricht der üblichen Konvention der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie. Da in den meisten elektrochemischen Systemen vorwiegend kapazitive Widerstände betrachtet werden – für die der Phasenwinkel negativ ist – wird in der Regel die Achse des Imaginärteils invertiert dargestellt, sodass gemessene Impedanzen im ersten Quadranten aufgetragen werden.

Achse aufgetragen (oranger Pfeil), der imaginäre Anteil IM auf der senkrechten (grüner Pfeil). Der Betrag der Impedanz ist dabei gegeben über den Zusammenhang:

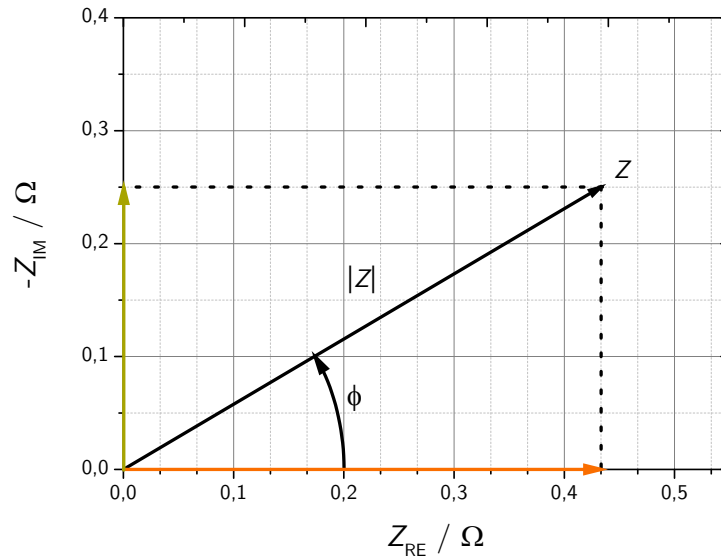
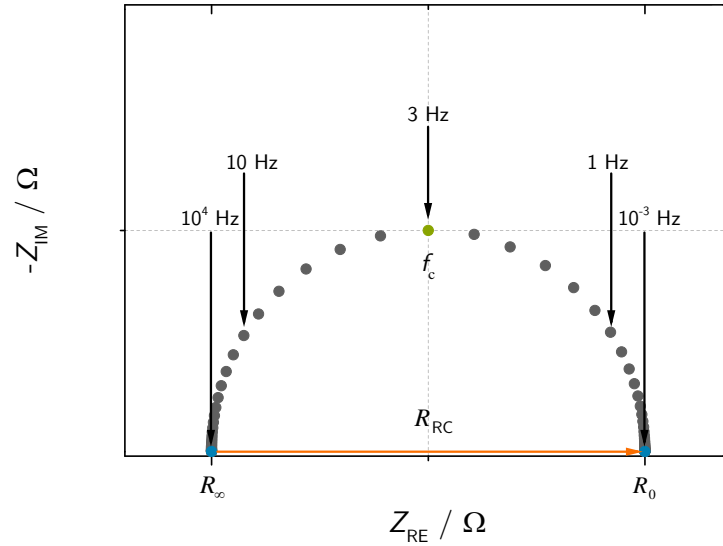


Abbildung 4.2: Darstellung der komplexen Impedanz im Zeigerdiagramm

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{\text{RE}}(\omega)^2 + Z_{\text{IM}}(\omega)^2} \quad (4.40)$$

## 4.2 Messung der frequenzabhängigen Impedanz: Impedanzspektroskopie

Aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Impedanz von elektrischen Schaltungen, die Kondensatoren oder Induktivitäten enthalten (vgl. Gleichungen 4.30, 4.31 und 4.37), ist es möglich, diese über das Anlegen von Wechselspannungen (oder Wechselströmen) verschiedener Frequenzen zu charakterisieren. Impedanzspektroskopische Messungen an elektrischen (oder elektrochemischen) Systemen erfolgen in der Regel über ein breites Band von Frequenzen. Die Auftragung der komplexen Impedanz *unterschiedlicher* Frequenzen eines solchen Systems wird als Nyquist-Plot bezeichnet. Abbildung 4.3 zeigt den Nyquist-Plot eines RC-Gliedes, dessen Impedanz im Bereich von  $10^4$  Hz bis  $10^{-3}$  Hz simuliert wurde.



**Abbildung 4.3:** Nyquist-Plot eines Impedanzspektrums

Die Darstellung der frequenzabhängigen Impedanz eines RC-Gliedes im Nyquist-Plot ist in ihrem Verlauf durch einen charakteristischen Halbkreis gekennzeichnet. Darin finden sich die Impedanzen hoher Frequenzen im Bereich niedriger Werte des Realteils, die Impedanzen niedriger Frequenzen liefern hohe Realteile. Aufgrund der Gleichungen 4.38 und 4.39 kann aus dem Spektrum der Betrag des Widerstandes  $R$  des RC-Gliedes aus der Differenz der beiden Nullstellen des Nyquist-Plots bestimmt werden. Es gilt folglich:

$$R_{RC} = R_0 - R_\infty \quad (4.41)$$

Somit kann durch die Bestimmung der frequenzabhängigen Impedanz eines RC-Gliedes der ohmsche Widerstand dieses Schaltkreises bestimmt werden.

Das Produkt des Widerstandes  $R$  und einer Kapazität  $C$  in einem RC-Glied ist die Zeitkonstante  $\tau$ .

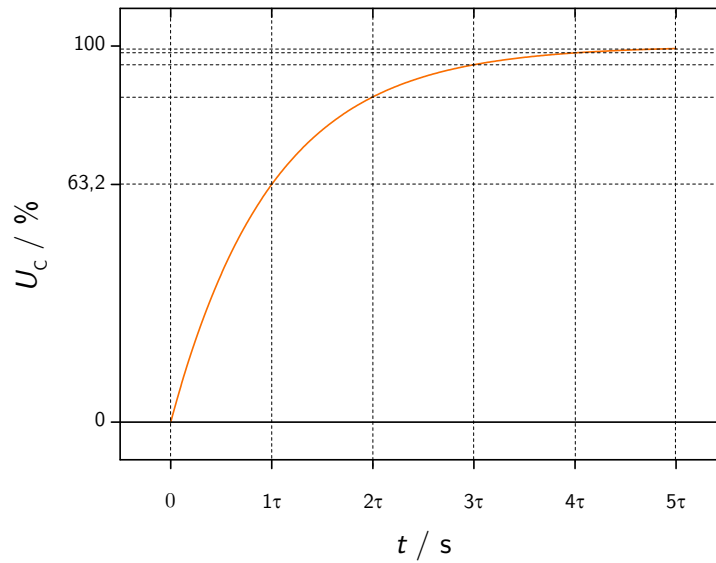
$$RC = \tau \quad (4.42)$$

Die Zeitkonstante  $\tau$  beschreibt den Zusammenhang des zeitabhängigen Verlaufs der Spannung  $U(t)$  beim Aufladen des Kondensators:

$$U(t) = U_{\max}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.43)$$



Darin ist  $U_{\max}$  die Spannung, die der Kondensator bei vollständiger Ladung erreicht. Abbildung 4.4 stellt den zeitlichen Verlauf der Spannung beim Aufladen eines Kondensators dar. Nach Ablauf der Zeit  $\tau$  beträgt die Spannung des Kondensators näherungsweise 63,2 % seines Maximalwertes  $U_{\max}$ , nach  $5\tau$  ist der Kondensator annähernd vollständig geladen.



**Abbildung 4.4:** Zeitlicher Verlauf der Spannung beim Aufladen eines Kondensators

Für RC-Glieder gilt folgender Zusammenhang zwischen der Zeitkonstante  $\tau$  des entsprechenden Kondensators und der charakteristischen Frequenz  $f_c$  desselben:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_c} \quad (4.44)$$

Die charakteristische Frequenz beträgt folglich:

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (4.45)$$

Für die Kapazität eines Kondensators in einem RC-Glied ergibt sich:

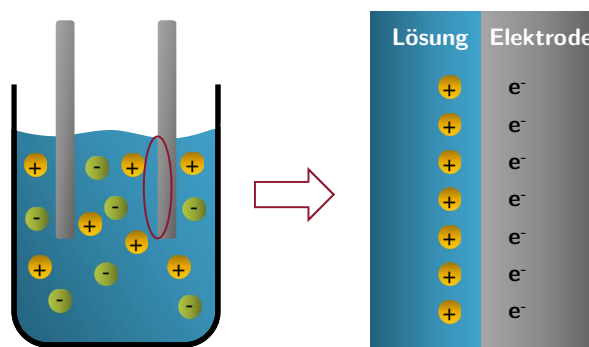
$$C = \frac{1}{2\pi f_c R} \quad (4.46)$$

Mit diesen Zusammenhängen können aus einem Impedanzspektrum wie in Abbildung 4.3 die Beträge der elektrischen Bauteile der zugrunde liegenden Schaltung bestimmt

werden. Die charakteristische Frequenz beträgt in diesem Fall  $f_c = 3$  Hz (grün markierter Punkt in der Abbildung).

### 4.3 Impedanzspektroskopie an elektrochemischen Systemen

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge zwischen der frequenzabhängigen Impedanz und elektrischen Schaltkreisen lassen sich auf elektrochemische Systeme übertragen. Elektrochemische Systeme bestehen aus verschiedenen miteinander in Kontakt stehenden Phasen. Zwei verschiedene Phasen in diesem System definieren dabei eine Phasengrenzfläche. Ein einfaches Beispiel einer solchen Phasengrenzfläche stellt z.B. eine in Kontakt mit einer ionischen Lösung stehende Elektrode dar. Wird die Elektrode polarisiert, so wird ihre Oberfläche aufgeladen. Zum Ausgleich dieser Oberflächenladung kommt es an der Grenze zwischen Lösung und Elektrode zur Akkumulation gegensätzlich geladener Ionen aus der Lösung zur Kompensation dieser Ladung – es resultiert eine elektrochemische Doppelschicht.



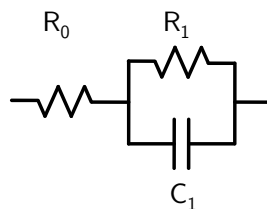
**Abbildung 4.5:** Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an einer polarisierten Elektrode [68]

Eine elektrochemische Doppelschicht stellt aufgrund der Ladungstrennung einen Kondensator dar. Gleichzeitig ist der Durchtritt von Ladungsträgern durch die resultierende Grenzschicht mit einem Widerstand verbunden. Die Phasengrenze des Systems hat folglich ähnliche Eigenschaften wie ein RC-Glied und kann über ihren Durchtrittswiderstand und die Ausprägung der elektrochemischen Doppelschicht beschrieben wer-

den. Die Messung der frequenzabhängigen Impedanz eines solchen elektrochemischen Systems führt folglich zu vergleichbaren Resultaten, wie die eines (elektrischen) RC-Gliedes (siehe Abbildung 4.3). Die Differenz von  $R_\infty$  und  $R_0$  entspricht hier dem Durchtrittswiderstand durch die Phasengrenze (siehe Gleichung 4.41), über die charakteristische Frequenz kann die Ausprägung der elektrochemischen Doppelschicht beschrieben werden. Im Gegensatz zum RC-Glied ist in diesem Fall  $R_0 > 0$ . Dieser zusätzliche Widerstand des Systems resultiert (maßgeblich) aus dem Widerstand der Lösung, durch die die Ladungsträger zur Elektrode diffundieren müssen, um an der Elektrode die elektrochemische Doppelschicht aufzubauen. Der Betrag dieses Widerstand ist folglich umgekehrt proportional zur Diffusionskonstanten der Ladungsträger im entsprechenden Elektrolyten.

## 4.4 Ersatzschaltbildfitting

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt dargelegten Analogie zwischen den Resultaten elektrischer und elektrochemischer Systeme bei impedanzspektroskopischer Vermessung, ist die vergleichende Betrachtung ein verbreitetes Mittel zur Quantifizierung von Impedanzspektren elektrochemischer Systeme. Nyquist-Plots von Impedanzspektren bilden über Halbkreise Phasengrenzen in elektrochemischen Systemen ab (vgl. Abbildung 4.3). Die Methode des Ersatzschaltbildfittings beschreibt jeden dieser Bögen durch ein RC-Glied in einem (elektrischen) Schaltkreis. Die frequenzabhängige Impedanz des in Abbildung 4.5 dargestellten Systems kann folglich über folgenden Schaltkreis dargestellt werden:

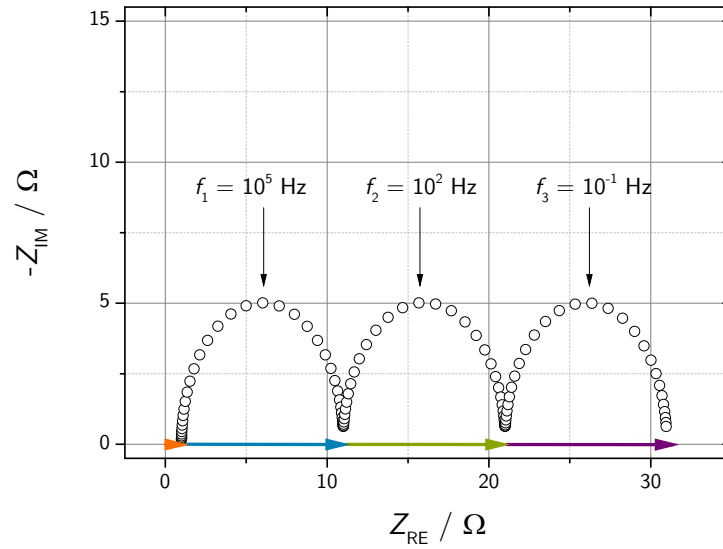


**Abbildung 4.6:** Ersatzschaltbild mit einem Widerstand und einem RC-Glied in serieller Schaltung

Die frequenzabhängige Impedanz dieses Schaltkreises ist gegeben durch die Summe der Impedanz eines Widerstandes  $R$  (Gleichung 4.29) und der Impedanz eines RC-Gliedes (Gleichung 4.37). Sie beträgt folglich:

$$Z_{R-RC} = R_0 + \frac{R_1}{1 + i\omega R_1 C_1} \quad (4.47)$$

Durch numerische Iteration kann das gemessene Spektrum gefittet werden und auf diese Weise eine Quantifizierung der Parameter  $R_0$ ,  $R_1$  und  $C_1$  durchgeführt werden. Werden komplexere Systeme impedanzspektroskopisch untersucht, bei denen mehr als nur eine Phasengrenze auftritt (wie z.B. bei Lithium-Ionen-Zellen) so resultieren Spektren, die mehr als einen Bogen aufweisen. In solchen Fällen werden zur Quantifizierung Ersatzschaltbilder gewählt, die mehrere seriell geschaltete RC-Glieder aufweisen. Abbildung 4.7 zeigt ein simuliertes Spektrum, dem ein Ersatzschaltbild mit drei seriell geschalteten RC-Gliedern (vgl. Abbildung 4.8b) zugrunde liegt.



**Abbildung 4.7:** Simuliertes Impedanzspektrum eines Schaltkreises mit drei RC-Gliedern

Die Auflösung – und damit die Auswertbarkeit – eines solchen Spektrums wird durch die charakteristische Frequenz der abgebildeten Prozesse (bzw. der entsprechenden RC-Glieder) bestimmt. Liegen sie – wie im hier dargestellten Fall – um drei Größenordnungen auseinander, so ist eine klare Unterscheidung der Prozesse und somit deren exakte Quantifizierung möglich. Liegen die charakteristischen Frequenzen näher beieinander, so wird die Trennung der Bögen weniger deutlich und die Auswertung erschwert. Im Extremfall ist keine Trennung der Prozesse mehr möglich.

### Constant Phase Element

Die zuvor dargestellten Ersatzschaltbilder modellieren die Phasengrenzen elektrochemischer Systeme mit RC-Gliedern. Die elektrochemische Doppelschicht, die an der Oberfläche der Elektrode aufgebaut wird, wird folglich von einem Kondensator repräsentiert. Dieses Vorgehen ist nur unter der Annahme zulässig, dass das betrachtete System – z.B. die Oberfläche einer Elektrode – über eine völlig gleichmäßig verteilte elektrochemische Aktivität der Oberfläche verfügt, sodass der hier ablaufende Prozess stets dieselbe Zeitkonstante hat. Bei vielen elektrochemischen Systemen ist die Annahme derartiger Homogenität nicht zulässig. Vor allem im Falle rauer oder poröser Oberflächen kommt es zu einer Verteilung von Zeitkonstanten. Zur Modellierung elektrochemischer Systeme mit verteilten Zeitkonstanten können sogenannte Constant Phase Elements (CPE) verwendet werden. Die Impedanz eines CPE kann über Gleichung 4.48 beschrieben werden.

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(i\omega)^P} \quad (4.48)$$

Ein CPE ist folglich über zwei Parameter definiert : CPE-T und CPE-P (in der Gleichung T bzw. P genannt). Wenn CPE-P = 1, hat CPE-T die Einheit eines Kondensators, das heißt  $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ . In diesem Fall hat das CPE die gleichen Eigenschaften, wie der in Gleichung 4.30 beschriebene Kondensator.

Die Verteilung von Zeitkonstanten an einer Elektrode kann verschiedene Ursachen haben. Man unterscheidet generell zwischen 2D- und 3D-Verteilungen. 2D-Verteilungen resultieren aus heterogenen Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Korngrenzen oder verschiedenen kristallinen Ausrichtung im Falle polykristalliner Elektroden. 3D-Verteilungen treten auf, wenn sich Eigenschaften der Elektrode senkrecht zu deren Oberfläche verändern, wie z.B. die Leitfähigkeit. Dies ist vor allem für Elektroden mit hoher Porosität oder Rauigkeit der Fall. Analog zu dem in Gleichung 4.37 definierten RC-Glied wird ein R(CPE)-Glied zur Beschreibung der Grenzflächen solcher Systeme verwendet. Es ist definiert als:

$$Z_{\text{R(CPE)}} = \frac{R}{T(i\omega)^P} \quad (4.49)$$

Lithium-Ionen-Elektroden zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Porosität aus. Somit ist bei der Annahme gleichverteilter Zeitkonstanten für Prozesse an einer solchen Elektrode abwegig. Statt dessen werden diese Systeme mit R(CPE)-Gliedern modelliert (siehe Abschnitte 4.5 und 5.7).

## 4.5 Impedanzspektroskopie an Lithium-Ionen-Zellen

In Abbildung 4.8a ist ein Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Gestalt des Spektrums von der einfacheren elektrochemischen Systeme deutlich unterscheidet. Es können drei Signale in Form von Bögen identifiziert werden. Zur Quantifizierung der zugrundeliegenden Prozesse wird folglich ein Ersatzschaltbild mit drei R(CPE)-Gliedern gewählt (siehe Abbildung 4.8b).

Die Tatsache, dass das Spektrum aus mehreren Bögen aufgebaut ist, legt nahe, dass hier mehr als nur eine Phasengrenze identifiziert wurde. In Abbildung 4.8c sind die verschiedenen Phasengrenzen einer Lithium-Ionen-Zelle schematisch dargestellt. Dies sind (jeweils für die anodische und die kathodische Seite) die Grenzen zwischen:

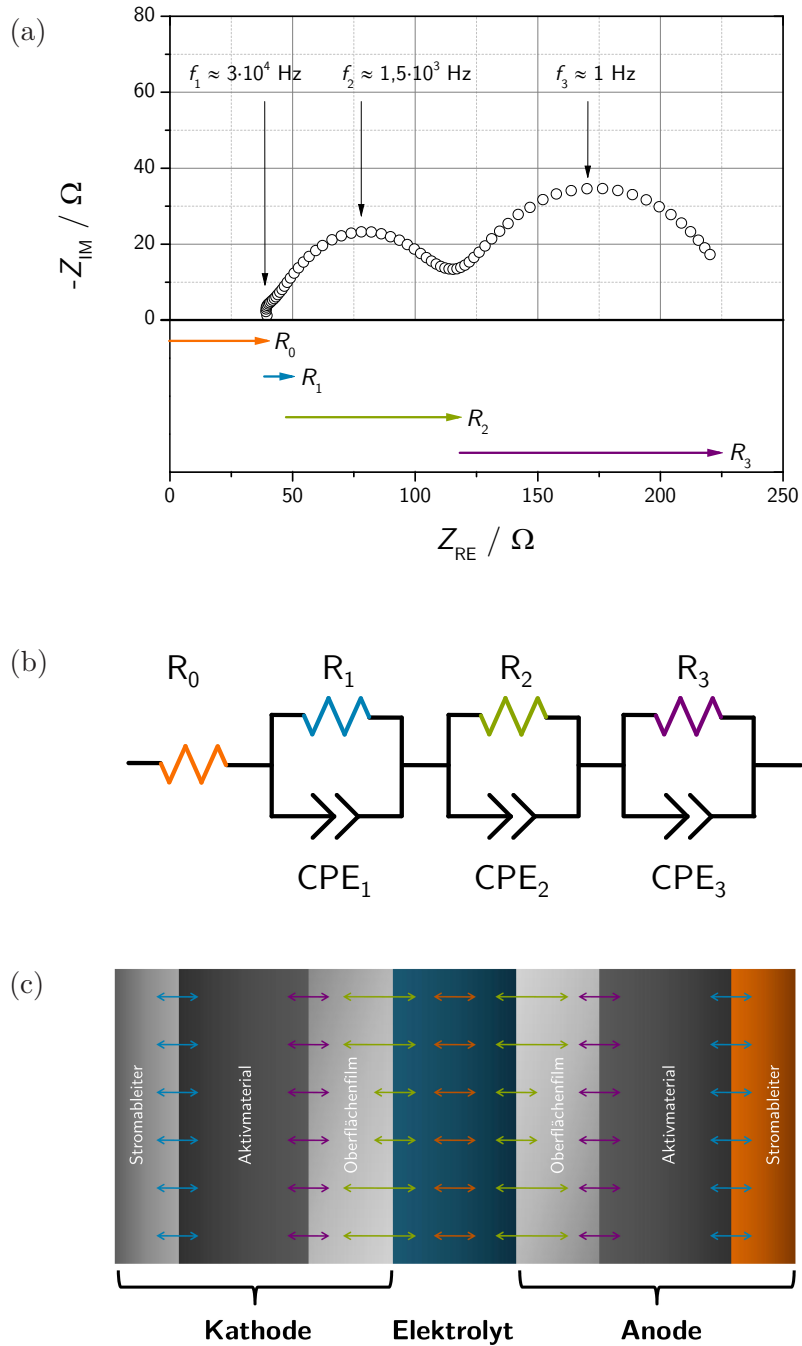
- Elektrolyt und Elektrodenfilm
- Elektrodenfilm und Aktivmaterial
- Aktivmaterial und Ableiter

Da es an manchen Kathodenmaterialien zu keiner signifikanten Ausprägung eines Oberflächenfilms auf dem Aktivmaterial kommt, entfällt diese Grenzschicht für die entsprechenden Materialien. Im Impedanzspektrum wird jede dieser Phasengrenzen – wenn hinreichende Unterschiede der charakteristischen Frequenzen vorliegen – durch einen Bogen abgebildet.

Die Zuordnung der einzelnen Prozesse zu den im Spektrum abgebildeten Bögen erfolgt über deren charakteristische Frequenz. Im Folgenden werden die Bögen zur besseren Unterscheidung anhand des Frequenzregimes benannt, in dem sie auftreten:

- Hochfrequenter Bogen ( $\sim 10^5 - 10^3$  Hz)
- Mittelfrequenter Bogen ( $\sim 10^2 - 10^0$  Hz)
- Niederfrequenter Bogen ( $\sim 10^1 - 10^{-1}$  Hz)

Gemäß den Untersuchungen von Gaberscek et al. wird der Bogen mit hohen charakteristischen Frequenzen dem Kontaktierungswiderstand der Elektroden und ihren Ableitern zugeordnet [69, 70]. In diesen Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich der bei hohen Frequenzen auftretende Bogen in Abhängigkeit von der Güte der Kontaktierung des Aktivmaterials auf dem Ableiter verändert.



**Abbildung 4.8:** Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Zelle mit den entsprechenden Widerständen (a), Ersatzschaltbild zur Quantifizierung (b) und die entsprechenden Phasengrenzen in einer Lithium-Ionen-Zelle (c)

Dem bei mittleren Frequenzen auftretenden Bogen liegt die Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten und Oberflächenfilmen auf den Elektroden zugrunde [71].<sup>4</sup> Der bei niedrigen Frequenzen auftretende Bogen wird in der Literatur übereinstimmend dem Ladungstransfer in das Aktivmaterial zugeordnet [9]. Bei Elektroden mit Oberflächenfilm handelt es sich folglich um den Durchtritt von Lithium aus diesem Film in das Aktivmaterial, liegt kein Oberflächenfilm vor, so handelt es sich um den Durchtritt von Lithium aus dem Elektrolyten in das Aktivmaterial.

## 4.6 Kinetische Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie

Ein grundsätzliches Problem impedanzspektroskopischer Untersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen stellt die schlechte Vergleichbarkeit der ermittelten Parameter (z.B. Widerstände) dar. Diese weisen häufig drastische Unterschiede für verschiedene Zellen gleicher Zusammensetzung auf. Somit ist die Interpretation solcher Ergebnisse auf ihre qualitative Aussage reduziert, der quantitative Vergleich der Resultate von Experimenten an verschiedenen Zellen verbietet sich. Darüber hinaus ist auch die qualitative Aussage solcher Messungen begrenzt: ein impedanzspektroskopisch ermittelter Widerstand gibt keinen weiteren Aufschluss über die chemische Natur des an der entsprechenden Grenzfläche im System ablaufenden Prozesses. So kann zwischen den verschiedenen Beiträgen zu einem solchen Widerstand (Diffusionsgeschwindigkeiten der aktiven Spezies, Reaktionsgeschwindigkeit an der entsprechenden Grenzfläche etc.) nicht unterschieden werden.

Detailliertere Einblicke in ein elektrochemisches System bietet eine temperaturabhängige impedanzspektroskopische Untersuchung. In Analogie zu chemischen Reaktionen

---

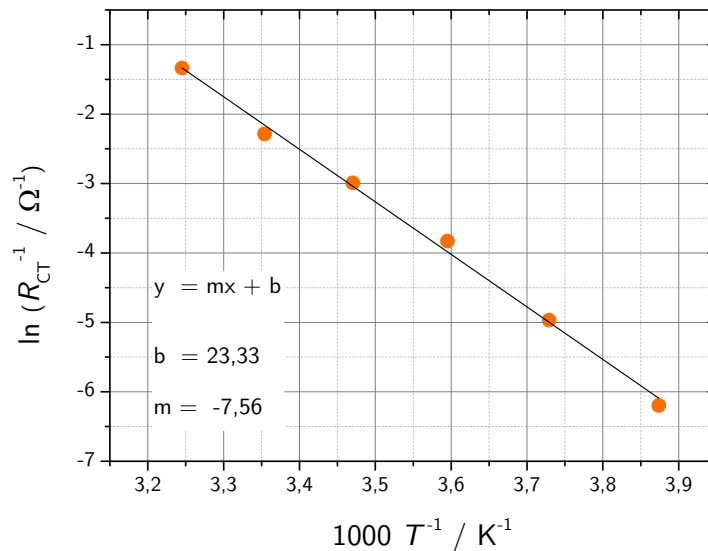
<sup>4</sup>Die Zuordnung dieses Bogens ist Gegenstand einer Kontroverse: in vielen Veröffentlichungen wird der bei den höchsten Frequenzen auftretende Bogen diesem Prozess (in der Regel der auf der anodischen Seite auftretenden SEI) zugeordnet. Der vermeintliche Widerspruch liegt in der ungenauen Beschreibung der Bögen begründet: viele impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithium-Ionen-Zellen bilden nicht alle der oben genannten Prozesse ab, sondern weisen nur zwei – in manchen Fällen sogar nur einen – Bogen auf. Dies kann sowohl in einer nicht hinreichenden Differenz der charakteristischen Frequenzen der Prozesse im betrachteten System begründet sein, als auch in deutlich voneinander abweichenden Ausprägungen der entsprechenden Widerstände. Im ersten Fall kommt es zu einer Überlagerung der Signale, sodass die Summe mehrerer Widerstände in nur einem Bogen abgebildet wird. Im zweiten Fall wird einer der Bögen in Relation zu den anderen Signalen so klein, dass keine eindeutige Identifizierung mehr möglich ist. Wird zum Beispiel der Bogen im Bereich hoher Frequenzen sehr klein, so wird suggeriert, dass der zweite Bogen als erstes im Spektrum erscheint. Es ist daher zur exakten Beschreibung der Signale eines Impedanzspektrums dringend erforderlich, deren charakteristische Frequenzen zu benennen und *nicht* deren Lage innerhalb des Spektrums.



interpretiert man dabei die gemessenen Leitfähigkeiten an bestimmten Grenzschichten als Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses, der an ihnen abläuft. Auf Grundlage dieser Analogie elektrochemischer und chemischer Reaktionen, bietet sich die Auswertung temperaturabhängiger EIS-Parameter über eine Arrhenius-Auftragung an [72]. Der von Arrhenius empirisch gefundene Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Temperatur  $T$  lautet:

$$k = A \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (4.50)$$

Darin ist  $E_A$  die Aktivierungsenergie der zugrundeliegenden (elektro-)chemischen Reaktion, der Term  $A$  wird als präexponentieller Faktor bezeichnet,  $R$  ist die universelle Gaskonstante. Viele elektrochemische Reaktionen folgen derselben Gesetzmäßigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit (hier der Leitfähigkeit der entsprechenden Phase im System, an der die Reaktion stattfindet) und der Temperatur. Über diesen Zusammenhang ist es folglich möglich, die Aktivierungsenergien elektrochemischer Reaktionen auf der Grundlage impedanzspektroskopischer Untersuchungen zu bestimmen. In Abbildung 4.9 ist exemplarisch die Arrhenius-Auftragung des Charge-Transfer-Widerstands  $R_{CT}$  einer Lithium-Ionen-Anode dargestellt:



**Abbildung 4.9:** Arrhenius-Auftragung des Charge-Transfers an einer Graphit-Anode.

Mit Gleichung 4.50 ergibt sich aus der Steigung  $m$  der Ausgleichsgeraden durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstanten  $R$  die Aktivierungsenergie  $E_A$ . Sie beträgt

in diesem Fall  $62,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Über Arrhenius-Auftragungen der aus temperaturabhängigen impedanzspektroskopischen Untersuchungen ermittelten Widerstände können für Lithium-Ionen-Zellen zum Beispiel die Aktivierungsenergien für den Ladungsdurchtritt von Lithium-Ionen in die Elektroden [73, 74] oder in die SEI [75, 76] bestimmt werden. So können diese (elektrochemischen) Prozesse unmittelbar über die ihnen zugrunde liegende Reaktionskinetik beschrieben werden.

### Informationsgehalt der Aktivierungsenergie

In der Literatur ist die Bestimmung von Aktivierungsenergien für eine Vielzahl von Lithium-Ionen-Elektroden beschrieben. Im Fokus der meisten dieser Untersuchungen steht dabei die Zuordnung der Aktivierungsenergie, die sich aus dem temperaturabhängigen Charge-Transfer-Widerstand  $R_{CT}$  ergibt, zu dem zugrunde liegenden Prozess an der Grenze von Elektrode und Elektrolyt. Yamada et al. konnten zeigen, dass diese Aktivierungsbarriere hauptsächlich mit der Desolvatation der Lithium-Ionen an der Oberfläche der Elektroden verknüpft ist [73, 75]. Die Bestimmung dieser Aktivierungsenergie gibt folglich Aufschluss über den die Kinetik des Ladungsdurchtritts limitierenden Teilprozess an der Oberfläche der Elektroden.

Aufgrund der in den besagten Studien durchgeführten Experimente erscheint diese Zuordnung plausibel. Dennoch ist die Anwendung der dort getroffenen Zuordnung auf andere impedanzspektroskopische Untersuchungen nicht unproblematisch. In allen Untersuchungen, die sich mit der Bestimmung und Zuordnung von Aktivierungsenergien beschäftigt haben, wird stets nur ein Signal im Impedanzspektrum betrachtet: der Widerstand  $R_{CT}$ . Eine Auftrennung dieses Signals in einzelne Beiträge (den Charge-Transfer-Widerstand und den SEI-Widerstand) ist aufgrund der Qualität der Spektren nicht möglich: in den entsprechenden Veröffentlichungen fallen die beiden Signale stets zu einem Bogen bei niedrigen Frequenzen zusammen, sodass keine Differenzierung mehr möglich ist. Da es sich bei den dort untersuchten Systemen (auch nach Aussage der Autoren) um Elektroden handelt, die eine ausgeprägte Tendenz zur Filmbildung haben, ist davon auszugehen, dass das Signal von  $R_{CT}$  einen signifikanten Anteil eines weiteren Widerstandes  $R_{\text{Film}}$  beinhaltet.

Aus diesem Vorgehen leitet sich zwangsläufig die Frage ab, wie die Resultate von Impedanzspektren zu interpretieren sind, in denen die Trennung der beiden Signale  $R_{CT}$  und  $R_{\text{Film}}$  gegeben ist und somit beide Prozesse getrennt voneinander quantifiziert werden können.

Da Oberflächenfilme, wie in Abschnitt 3.1 dargelegt, die Eigenschaft haben die Desolvatation von Lithium-Ionen zu erzwingen, ist es naheliegend diesen Prozess mit der Aktivierungsenergie  $R_{\text{Film}}$  zu assoziieren und nicht mit  $R_{\text{CT}}$ .

Vorwegnehmend sei erwähnt, dass die in dieser Arbeit untersuchten Lithium-Ionen-Elektroden mehrheitlich Impedanzspektren zeigen, in denen beide Signale ( $R_{\text{CT}}$  &  $R_{\text{Film}}$ ) zu identifizieren sind, und somit beide Größen unabhängig voneinander auswertbar sind. Aufgrund der zuvor stehenden Argumentation erfolgt die Zuordnung des Desolvationsprozesses daher zum Term  $E_{\text{A,Film}}$  (siehe Kapitel 6 und 7). Basierend auf den Ergebnissen von  $E_{\text{A,CT}}$  aller untersuchten Systeme werden zuletzt Überlegungen angestellt, wie dieser Term zuzuordnen ist, wenn der Desolvationsprozess wie zuvor beschrieben dem Term  $E_{\text{A,Film}}$  zugeschrieben wird (Kapitel 8).

### Aktivierungsenergie vs. Widerstand

Der Widerstand eines Oberflächenfilms  $R_{\text{Film}}$  und die daraus angeleitete Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,Film}}$  beschreiben verschiedene Prozesse, die an dem Film ablaufen. Der Widerstand  $R_{\text{Film}}$  fasst verschiedene Eigenschaften eines Films zusammen. So repräsentiert diese Größe einerseits die Bulk-Eigenschaften des Films – diese sind maßgeblich von dessen Stärke und ionischer Leitfähigkeit abhängig [51, 77]. Andererseits wird  $R_{\text{Film}}$  auch von Eigenschaften des Films wie dessen Morphologie und Porosität bestimmt und hängt somit auch von den Oberflächeneigenschaften desselben ab [57, 77]. Generell gilt: je stärker ein Film wird, desto größer ist der Einfluss der Bulkeigenschaften auf den Widerstand  $R_{\text{Film}}$  [78]. Die Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,Film}}$  hingegen ist wie oben beschrieben maßgeblich von der Desolvatation von Lithium-Ionen an der Oberfläche des Films abhängig. Somit eröffnen die beiden Größen  $R_{\text{Film}}$  und  $E_{\text{A,Film}}$  zwei verschiedene Perspektiven auf dasselbe System.

# 5 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die präparativen Schritte beschrieben (Elektrodenpräparation und Zellenfertigung) und anschließend die daran durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen. Dabei folgen die einzelnen Abschnitte der hierarchischen Ordnung der Messungen: zunächst werden die fundamentalen Experimente – Zyklisierung und elektrochemische Impedanzspektroskopie beschrieben. Nachfolgend wird gezeigt, wie die beiden Techniken zu Messroutinen verknüpft werden, bei denen impedanzspektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden und anschließend, wie diese Messroutinen eingesetzt worden sind, um über ladungszustandsabhängige Messreihen Aufschluss über die Filmbildung an I) Anoden und II) Kathoden zu erhalten. Abschließend wird erläutert, wie das in Abschnitt 4.4 beschriebene Ersatzschaltbildfitting im Detail durchgeführt worden ist.

## 5.1 Elektrodenpräparation

Für die nachfolgend beschriebenen Messreihen wurden verschiedene Elektroden verwendet. In Tabelle 5.1 sind deren Eigenschaften aufgelistet. Darin ist das Aktivmaterial angegeben, die Zusammensetzung in Gewichtsprozent und die theoretische Kapazität der Elektrode. Zwei der in dieser Arbeit verwendeten Elektroden wurden am Institut für Partikeltechnik (iPAT) der TU Braunschweig hergestellt. Die Prozessierung dieser Elektroden erfolgte in einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess. Eine dritte Elektrode wurde am Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie (IÖNC) der TU Braunschweig hergestellt. Zur Beschichtung dieser Elektrode wurde ein Filmziehgerät (*ZAA 2300*) mit einer Rakel (*ZUA 2000 Universal applicator*) verwendet (beide Zehntner Testing Instruments, Schweiz). In der Tabelle ist das herstellende Institut jeweils angegeben.

Es wurden folgende Elektrodenmaterialien verwendet:  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (Toda Kogyo, Japan),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Toda Kogyo Europe, Deutschland) und amorpher Kohlenstoff (*Carbotron P*, Kureha, Japan). Allen Elektroden wurde Ruß (*C-Nergy Super C65*, Timcal, Schweiz) als Leitadditiv zugesetzt, als Binder wurde in allen Fällen Polyvinylidenfluorid (*SOLEF 5130*, SolvaySolexis, Belgien) verwendet. Im Falle der am iPAT prozessierten

Elektroden wurde N-Methyl-2-pyrrolidon (BASF, Deutschland) als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel verwendet, bei den am IÖNC gefertigten Elektroden wurde Dimethylsulfoxid (Carl Roth GmbH, Deutschland) eingesetzt. Die Kathoden ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) wurden auf Aluminiumfolie (Evonik, Deutschland) der Stärke 20  $\mu\text{m}$  aufgetragen, die Anoden (amorpher Kohlenstoff) auf Kupferfolie (Goodfellow GmbH, Deutschland) der Stärke 10  $\mu\text{m}$ .

**Tabelle 5.1:** Verwendete Elektroden; unter Zusammensetzung steht A für den Anteil an Aktivmaterial, B für den des Binders und L für den des zugesetzte Leitadditivs.

Elektrode	Aktivmaterial	Zusammensetzung [gew. %]			Kapazität [mAh]	Institut
		A	B	L		
Anode	Lithium	100	0	0	3,48	-
	Amorpher Kohlenstoff	87	5	8	4,78	iPAT
Kathode	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	92	4	4	3,45	iPAT
	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	90	5	5	1,23	IÖNC

Alle Elektroden wurden vor ihrer Verwendung in Testzellen für 18 h unter Vakuum bei 120 °C ausgeheizt, um Lösungsmittelrückstände und adhärentes Wasser zu entfernen.

## 5.2 Zellfertigung

Für alle Untersuchungen dieser Arbeit wurden Laborzellen des Typs EL-Cell (EL-Cell GmbH, Deutschland) verwendet. Es handelt sich dabei um ein Schraubsystem aus Edelstahl, in das runde Elektroden eingelassen werden können. In Abbildung 5.1 sind die einzelnen Komponenten einer solchen Zelle dargestellt. Die mit (1) markierten Elektroden (hier jeweils beidseitig dargestellt) und der Separator werden in die Bohrung des Gehäuses (3) eingelassen. In dieses wird seitlich auf Höhe des Separators eine Lithium-Referenzelektrode (2) zugeführt. Mit den übrigen nicht markierten Komponenten wird die Zelle verschlossen. Der Aufbau wird vom Träger (4) aufgenommen und verschraubt.

Die Präparation der Zellen wurde in einer Glovebox (MBraun, Deutschland) unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Der Gehalt von Wasser und Sauerstoff in der Atmosphäre betrug dabei stets weniger als 0,1 ppm. In allen Zellen wurden Glasfasersepara-



Abbildung 5.1: Komponenten einer EL-Cell.

toren (*GF/B*, Whatman, Vereinigtes Königreich) verwendet. Als Elektrolyt wurde das System (EC:DEC (3:7) | 1M LiPF<sub>6</sub>) (Ube Industries, Japan) verwendet.

**Tabelle 5.2:** Zelltypen mit den jeweiligen Elektroden und ihrer theoretischen Kapazität.

Zelle	Anode	Kathode	Kapazität [mAh]
1	Amorpher Kohlenstoff	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	4,21
2	Lithium	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	1,23

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messreihen an I) Anoden und II) Kathoden durchgeführt. Für beide Messreihen wurden Zellen gefertigt, die zur Untersuchung der jeweiligen Elektrode geeignet sind. In Tabelle 5.2 sind die beiden Zelltypen mit ihren Elektroden und ihrer theoretischen Kapazität aufgeführt.

### 5.3 Zyklisierung von Zellen

Das Laden und Endladen der untersuchten Zellen – im Folgenden Zyklisierung genannt – wurde mit einem Multikanalpotentiostaten vom Typ VMP3 (Biologic, Frankreich) durchgeführt. Grundsätzlich wurde in allen Experimenten ein galvanostatisches Ladeverfahren angewendet, bei dem ein konstanter Strom eines bestimmten Betrags an die

Zelle angelegt wird, bis mindestens *ein* zuvor definiertes Abbruchkriterium erfüllt ist. In Tabelle 5.3 sind die beiden verwendeten Zyklierungen mit den relevanten Parametern aufgeführt.

**Tabelle 5.3:** Parameter der Zyklierung von Zellen für die beiden Messreihen.

	$t_{\max}$ [h]	$U_{\max}$ [V]	$U_{\min}$ [V]	$I$ [mA]	$dt$ [s]
Zykl. 1	4	4,2	-	0,10	10
Zykl. 2	4	4,2	3,0	0,06	10

Bei den Parametern  $t_{\max}$ ,  $U_{\max}$  und  $U_{\min}$  handelt es sich um die Abbruchkriterien der Zyklierungen. In beiden Messreihen wurden Zellen jeweils stückweise ge- bzw. entladen und zwischen diesen Abschnitten impedanzspektroskopisch untersucht. Über das Kriterium  $t_{\max}$  wurde die Dauer der Lade- bzw. Entladeschritte begrenzt. Darüber hinaus werden die Lade- bzw. Entladeschritte über die Zellspannung kontrolliert: wird in einem Ladeschritt die Spannung  $U_{\max}$  überschritten, bzw. in einem Entladeschritt die Spannung  $U_{\min}$  unterschritten, so wird der entsprechende Schritt unabhängig von der bereits vergangenen Zeit abgebrochen. Da in der Messreihe I zur Untersuchung der Filmbildung an Anoden nur die Formierung der entsprechenden Zellen - sprich deren initiale Ladung - betrachtet wurde, ist für die dort verwendete Zyklierung 1 keine untere Spannungsgrenze festgelegt. Neben den Abbruchkriterien wird für beide Messreihen jeweils der Strom  $I$ , sowie die Zeitspanne  $dt$  in der jeweils ein Messpunkt aufgenommen wird definiert. Im Falle von Zyklierung 2 ändert sich das Vorzeichen des Stroms bei der Entladung.

## 5.4 EIS-Messungen

Ebenso wie das Zyklieren der Zellen, wurden die Messungen von Impedanzspektren mit Geräten des Typs VMP3 durchgeführt. Alle EIS-Experimente wurden als Galvano Elektrochemische Impedanzspektroskopie (GEIS) durchgeführt. In diesem Modus wird ein Wechselstrom von vorgegebener Amplitude  $I_A$  appliziert, es resultiert eine Wechselspannung. Der Grund für die Auswahl dieses Messmodus liegt in der Notwendigkeit der Kopplung von EIS- und Zyklierexperimenten: wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, wird die Zyklierung der Zellen durch die Kontrolle der Zellspannung geregelt. In diesem Modus ist, bedingt durch geräteseitige Limitation keine Kopplung mit Potentio Elektrochemi-

scher Impedanzspektroskopie (PEIS) möglich. In Tabelle 5.4 sind alle Parameter der verschiedenen GEIS-Experimente aufgelistet.

**Tabelle 5.4:** Parameter der Impedanzspektroskopischen Messungen.

	$f_{\max}$ [MHz]	$f_{\min}$ [mHz]	$I_A$ [ $\mu$ A]	$N_d$	$N_a$
EIS 1.1	1,0	50	70	10	5
EIS 1.2	1,0	10	70	10	5
EIS 1.3	1,0	5	70	10	5
EIS 1.4	1,0	1	70	10	5
EIS 2	1,0	50	70	10	5

Die Parametrierung der impedanzspektroskopischen Messungen EIS 1.1 - EIS 1.4 beziehen sich auf die Messreihe I, EIS 2 wurde in Messreihe II verwendet. Die verschiedenen Setups unterscheiden sich in der Auswahl der unteren Frequenzgrenze  $f_{\min}$ . Für die Messreihe I wurde sie jeweils für die verschiedenen Messungen angepasst um in den resultierenden Spektren alle relevanten Signale auswerten zu können. Für Messreihe II war eine solche Anpassung nicht erforderlich, sodass mit einer einheitlichen unteren Begrenzung des Frequenzspektrums gearbeitet werden konnte. Als obere Grenze des Frequenzbereichs  $f_{\max}$  wurde in allen Fällen die geräteseitige Limitation von 1 MHz ausgeschöpft. Bezüglich der Amplitude des Anregungsstroms  $I_A$  konnte in Vorversuchen gezeigt werden, dass Werte von 70  $\mu$ A und höher zu klaren und gut auswertbaren Spektren führen. Aufgrund der Bestrebung mit möglichst kleinen Eingangssignalen zu arbeiten, um die Beeinflussung des Systems zu minimieren wurden alle Messungen mit dieser Amplitude durchgeführt. Für die Messpunktdichte  $N_d$  haben sich Werte von zehn Messpunkten pro Frequenzdekade als guter Kompromiss zwischen Messdauer und Auswertbarkeit der resultierenden Spektren erwiesen. Für die Anzahl der Messungen pro Frequenz  $N_a$  hat sich gezeigt, dass bei fünf Wiederholungen in der Mehrheit der Fälle klare und auswertbare Spektren generiert werden. Gleichzeitig bleibt der zeitliche Messaufwand vertretbar.



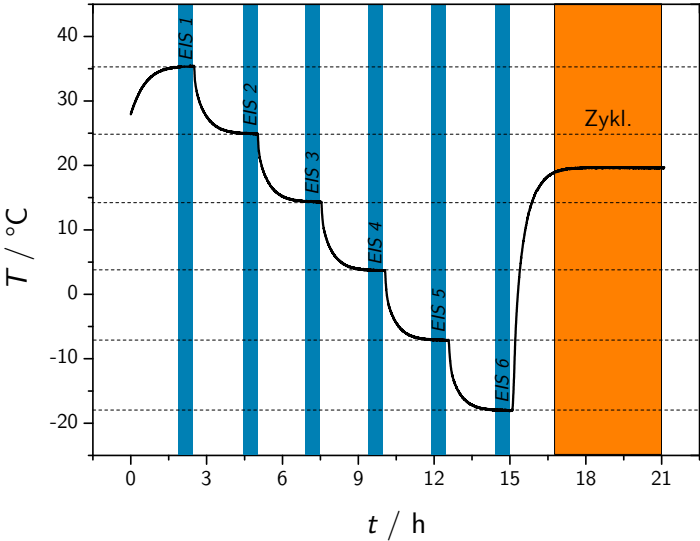
## 5.5 Messroutinen

Die in den beiden vorherigen Abschnitten beschriebenen Experimente wurden zu *Messroutinen* verknüpft, in denen jeweils impedanzspektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt worden sind und anschließend ein Lade- oder Entladeprozess angehängt wurde.

Zur Durchführung temperaturabhängiger impedanzspektroskopischer Untersuchungen wurde ein Temperatur-Wechsel-Prüfschrank (*MK 53*, Binder, Deutschland) verwendet. Es wurden bei folgenden Temperaturen Impedanzspektren gemessen: 35 °C, 25 °C, 15 °C, 5 °C, -5 °C, -15 °C. In Abbildung 5.2 ist der zeitliche Ablauf einer solchen Messroutine dargestellt. Die Parametrierung der Spektren entspricht der Technik EIS 2, die in Abschnitt 5.4 definiert wurde. Der Ablauf des Messprogramms wurde dabei derart gewählt, dass zunächst bei der höchsten Temperatur ein Spektrum gemessen wird und anschließend sukzessive niedrigere Temperaturen angesteuert werden. Ziel dieses Vorgehens ist, die Einstellung des Gleichgewichts nach dem Zyklisierungsschritt zu beschleunigen, statt durch Ansteuerung niedriger Temperaturen zu verlangsamen. Vor jeder EIS-Messung werden die zu untersuchenden Zellen für zwei Stunden auf die Zieltemperatur geheizt bzw. gekühlt. Diese verhältnismäßig lange Zeitspanne zur Äquilibration der Temperatur ist aufgrund der hohen Wärmekapazität der metallenen Zellkörper der EL-Cells nötig. Entsprechende Vorversuche wurde dazu unternommen.

In Tabelle 5.5 sind die verwendeten Messroutinen im Detail beschrieben. Der in Darstellung 5.2 gezeigte Ablauf entspricht hier der Messroutine 2, bei der die Messdauer der Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen jeweils gleich lang ist. Die notierten Zeiten in der Tabelle geben an, wie lang die jeweilige Temperatur gehalten wurde und ergeben sich aus der oben erwähnten Äquilibrationdauer von zwei Stunden, der Messdauer des jeweiligen Spektrums, sowie einer Toleranz von zehn Minuten.

Die Parameter der jeweiligen impedanzspektroskopischen Messung sind Tabelle 5.4 zu entnehmen, die Parameter der Lade- bzw. Entladeschritte (Zykl. 1 & Zykl. 2) sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Die Gesamtdauer der jeweiligen Messroutine ist in der letzten Zeile angegeben.



**Abbildung 5.2:** Temperaturprofil der impedanzspektroskopischen Charakterisierung. Bei Erreichen konstanter Temperatur wird jeweils ein Impedanzspektrum aufgenommen (blau markierter Bereich). Nach der Vermessung der sechs oben aufgeführten Temperaturen, wurden die Zellen auf Raumtemperatur geheizt und gemäß der Vorschriften aus Abschnitt 5.3 ge- oder entladen (orange markierter Bereich).

**Tabelle 5.5:** Abfolge der Temperaturen, bei denen Impedanzspektren gemessen wurden.

$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Messroutine 1		Messroutine 2	
	$t$	Technik	$t$	Technik
	[hh:mm]		[hh:mm]	
35	02:31	EIS 1.1	02:31	EIS 2
25	02:31	EIS 1.1	02:31	EIS 2
15	03:34	EIS 1.2	02:31	EIS 2
5	04:56	EIS 1.3	02:31	EIS 2
-5	04:56	EIS 1.3	02:31	EIS 2
-15	07:32	EIS 1.4	02:31	EIS 2
20	06:00	Zykl. 1	06:00	Zykl. 2
32:00			21:06	

## 5.6 Messreihen

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Elektrodensysteme in Abhängigkeit ihres Ladungszustands impedanzspektroskopisch charakterisiert: Anoden aus amorphem Kohlenstoff und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden. Gegenstand dieser Untersuchung war dabei die Ausbildung von Oberflächenfilmen auf den entsprechenden Elektroden. Die Messroutinen, die in Abschnitt 5.5 definiert worden sind, wurden dazu zu Lade- bzw. Entladezyklen kombiniert. Wie zuvor bereits erwähnt wurden zwei Messreihen durchgeführt, um anodische und kathodische Filmbildungsprozesse zu untersuchen.

### Messreihe I: Anoden

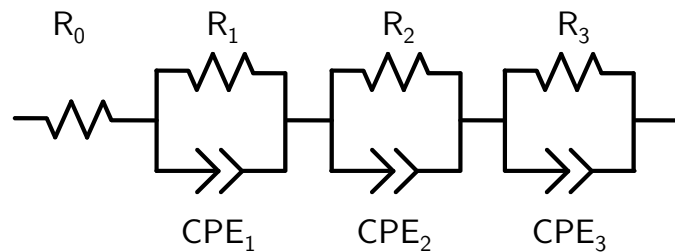
Da die Filmbildung an Kohlenstoffanoden maßgeblich im ersten Ladeschritt einer Zelle – der Formierung – stattfindet (vgl. Abschnitt 3.1), wurde in dieser Messreihe der Fokus auf diesen Prozess gelegt. Aufgrund von Vorversuchen wurde eine reale Kapazität von Zellen des Typs 1 (siehe Tabelle 5.2) von durchschnittlich etwa 4,2 mAh in der Formierung angenommen. Der Strom des galvanostischen Ladeprozesses ist in der dieser Messreihe zugrunde liegenden Messroutine 1 auf 0,1 mA festgelegt worden. Bei einer Ladedauer von vier Stunden pro Ladeschritt ergibt sich ein Ladungsumsatz von jeweils 0,4 mAh, sodass die gesamte Ladung in elf Schritten vollzogen wird, wobei im letzten dieser Schritte die Grenzspannung erreicht werden sollte, sodass die Formierung der Zelle und damit die Messreihe beendet wird.

### Messreihe II: Kathoden

Wie in Abschnitt 3.2.2 dargestellt, wird bei  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden zumindest ein relevanter Filmbildungsmechanismus nicht während der Formierung abgeschlossen: die HF-induzierte Disproportionierung von  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$  setzt sich auch in den nachfolgenden Ladezyklen weiter fort. Um das Fortschreiten der Filmbildung über die Formierung hinaus zu berücksichtigen, wurden in dieser Messreihe weiterhin die ersten beiden darauffolgenden Zyklen untersucht. Vorversuche mit diesen Zellen ergaben eine reale Kapazität von etwa 1,2 mAh während der Formierung. Die Zellen wurden mit einem Strom von 0,06 mA geladen, es ergibt sich ein Ladungsumsatz von 0,24 mAh pro Durchlauf der Messroutine 2. Jeder Lade- bzw. Entladeschritt ist folglich in vier oder fünf Abschnitte unterteilt.

## 5.7 Ersatzschaltbildfitting

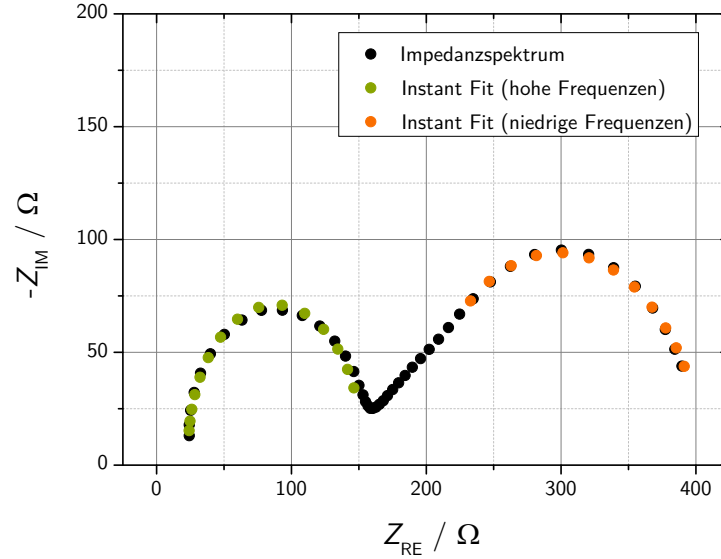
Die quantitative Auswertung der gemessenen Impedanzspektren erfolgte mittels Ersatzschaltbildfitting. Dazu wurde die Software *Z-View* (Scribner Associates, USA) verwendet. Aufgrund der in Abschnitt 4.4 diskutierten Kriterien wurde zunächst ein geeignetes Ersatzschaltbild ausgewählt. Für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Spektren wurde aufgrund der Anzahl unterscheidbarer Prozesse (das heißt der Bögen) im Spektrum das in Abbildung 5.3 dargestellte Ersatzschaltbild mit einem Widerstand und drei seriellen R(CPE)-Gliedern gewählt.



**Abbildung 5.3:** Ersatzschaltbild zur Quantifizierung der Widerstände der gemessenen Spektren.

Zur Durchführung des Ersatzschaltbildfittings ist es nötig hinreichend genaue Startwerte in das zugrunde liegende Modell einzugeben. Dazu bietet sich die in *Z-View* enthaltene Möglichkeit des Instant-Fittings an. Diese Funktion ermöglicht es, ein Spektrum in Frequenzabschnitte (z.B. Bögen) zu unterteilen und diese mit einfachen Ersatzschaltbildern zu fitten. Die Startwerte derjenigen Signale eines Spektrums, die deutlich von anderen zu separieren sind, wurden mit Hilfe dieses Verfahrens bestimmt. In Abbildung 5.4 ist das Vorgehen anhand eines Spektrums illustriert. Das Ersatzschaltbild des Instant-Fittings ist ein Widerstand mit einem seriellen R(CPE)-Glieder.

In diesem Spektrum ist im Bereich hoher und niedriger Frequenzen jeweils ein Signal in Gestalt eines Bogens zu identifizieren. Der asymmetrische Verlauf des Bogens bei niedrigen Frequenzen zeigt, dass in diesem Spektrum im Bereich mittlerer Frequenzen ein weiteres Signal vorliegt. Da dessen Grenzen nicht eindeutig zu identifizieren sind, wird für diesen Teil des Spektrums kein Instant-Fit erstellt. Die Resultate des Instant-Fittings über jeweils einen Bogen des Spektrums werden anschließend als Startwerte für das eigentliche Fitting eingesetzt. Da nur zwei der drei Halbbögen gefittet worden sind, müssen die Startwerte für den dazwischen liegenden Bogen abgeschätzt werden. In Tabelle 5.6 sind die Startwerte für das Spektrum und die Resultate des eigentlichen



**Abbildung 5.4:** Impedanzspektrum einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode. Für die Halbbögen bei hohen und niedrigen Frequenzen wurden zur Ermittlung der Startwerte Instant-Fits erstellt.

Fittings aufgelistet. Dabei stehen in den beiden ersten Spalten jeweils die Frequenzen, zwischen denen das Instant-Fitting für den entsprechenden Bogen durchgeführt worden ist.

Für die Parameter  $R_0$ ,  $R_2$ ,  $\text{CPE}_2 - \text{T}$  und  $\text{CPE}_2 - \text{P}$  wurden die Startwerte nicht per Instant-Fitting ermittelt. Für diese Parameter wurde jeweils für alle Spektren einer Messreihe eine Abschätzung getroffen und die entsprechenden Werte einheitlich für jedes Fitting als Startwert verwendet. Alle Startwerte für das Ersatzschaltbildfitting der beiden Messreihen sind in den Tabellen A.1 und A.4 im Anhang zu finden.

Für die beiden im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messreihen wurde die exakte Durchführung des Ersatzschaltbild-Fittings jeweils den entsprechenden Spektren angepasst, um möglichst gute Resultate zu erzielen. Dies bezieht sich maßgeblich auf die Möglichkeit die Werte einzelner Parameter nicht in die numerische Iteration des Fittings einzubeziehen, sondern ihnen feste Werte zuzuweisen.

### Messreihe I

Für die Spektren dieser Messreihe wurden – wie in Abbildung 5.4 illustriert – für die beiden Halbbögen bei hohen und niedrigen Frequenzen Startwerte per Instant-Fitting ermittelt. Dabei wurden die besten Resultate erzielt, wenn die Parameter  $\text{CPE}_1 - \text{P}$

**Tabelle 5.6:** Startwerte und Fitting-Resultate des in Abb. 5.4 dargestellten Spektrums. Für diejenigen Parameter, deren Startwerte per Instant-Fitting ermittelt wurden, sind die jeweiligen Frequenzbereiche angegeben

$f_{\max}$ [Hz]	$f_{\max}$ [Hz]	Parameter	Startwert	Fitting	
				x	$\pm$
		$R_0$ [ $\Omega$ ]	10	23,99	0,48
1584	63	$R_1$ [ $\Omega$ ]	128,4	120,5	4,8
		$CPE_1 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-7}$
		$CPE_1 - P$	1,06	1,08	0,01
		$R_2$ [ $\Omega$ ]	50	75,32	9,6
		$CPE_2 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-4}$
		$CPE_2 - P$	1,00	0,69	0,14
0,63	0,05	$R_3$ [ $\Omega$ ]	219,5	185,7	7,3
		$CPE_3 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-4}$
		$CPE_3 - P$	0,90	0,94	0,05

und  $CPE_3 - P$  nicht mit einbezogen, sondern ihnen der Wert 1,00 zugewiesen wurde. Das eigentliche Fitting wurde unter Einbeziehung aller Parameter durchgeführt.

### Messreihe II

Für diese Spektren wurden ebenfalls für die Signale hoher und niedriger Frequenzen Startwerte per Instant-Fitting generiert. Dabei wurden alle Parameter variabel gehalten. Für das eigentliche Ersatzschaltbild-Fitting des gesamten Spektrums wurden die Parameter  $CPE_1 - P$  und  $CPE_3 - P$  jeweils auf die Werte festgesetzt, die das Instant-Fitting vorgegeben hat. Es zeigte sich, dass auf diese Weise die Fehler der resultierenden Fits minimal wurden.

Die Resultate des Ersatzschaltbildfittings der beiden Messreihen sind den Tabellen A.2, A.5 und A.6 im Anhang zu entnehmen.

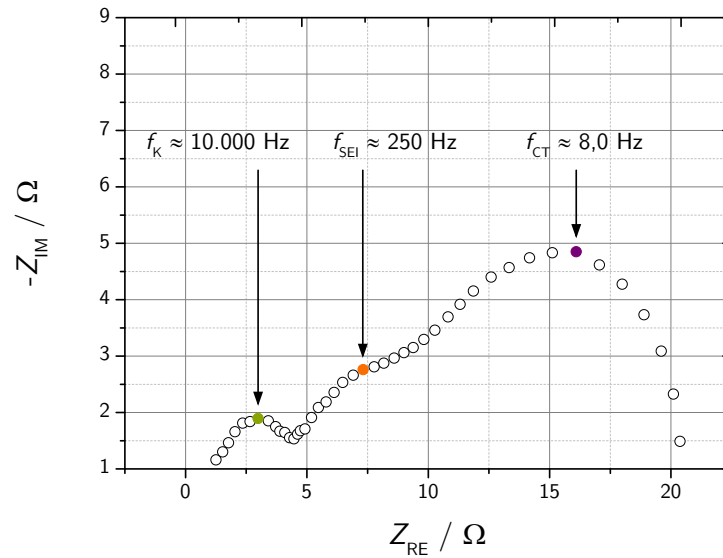
# 6 Resultate I: Anoden

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen impedanzspektroskopischen Untersuchungen an Anoden aus amorphem Kohlenstoff während des Formierungsprozesses dargestellt und diskutiert. Dazu werden die gemessenen Impedanzspektren zunächst qualitativ anhand der auftretenden Signale und deren charakteristischer Frequenzen beschrieben. Aufgrund letzterer erfolgt die Zuordnung der Signale zu den ihnen zugrunde liegenden Prozessen. Anschließend wird die Abhängigkeit der Spektren bzw. der darin identifizierten Prozesse von der Temperatur dargestellt. Die quantitative Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erfolgt über Arrhenius-Auftragungen der einzelnen Widerstände, die per Ersatzschaltbildfitting ermittelt worden sind. Abschließend erfolgt eine Betrachtung der gemessenen bzw. berechneten Resultate, die mit der SEI assoziiert sind, in Abhängigkeit vom Ladungszustand, bei dem sie erhoben wurden. Ziel dieser Betrachtung ist es, anhand dieser Daten den Bildungsprozess der SEI nachzuvollziehen.

## 6.1 Charakteristische Frequenzen

Zur Abschätzung des qualitativen Informationsgehalts der Impedanzspektren dieser Messreihe wird in einer ersten Betrachtung festgestellt, welche differenzierbaren Signale den Spektren zu entnehmen und welchen Prozessen diese zuzuordnen sind. Dies geschieht anhand der Bestimmung der charakteristischen Frequenzen der entsprechenden Signale. In Abbildung 6.1 ist dies exemplarisch anhand des Spektrums, das nach einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 1,6$  mAh bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen wurde dargestellt. Darin können drei verschiedene Signale in Form eines Bogens identifiziert werden – in der Darstellung sind jeweils die charakteristischen Frequenzen angegeben. Anhand dieser Frequenzen können die Bögen den ihnen zugrunde liegenden Prozessen zugeordnet werden. Gemäß Abschnitt 4.5 wird folgende Zuordnung getroffen: Der Bogen bei hohen Frequenzen repräsentiert den Kontaktierungs-Widerstand  $R_K$  zwischen Aktivmaterial und Stromableiter, der Bogen bei mittleren Frequenzen den SEI-Widerstand

$R_{\text{SEI}}$  und der Bogen bei niedrigen Frequenzen den Charge-Transfer-Widerstand  $R_{\text{CT}}$  der Lithium-Interkalation ins Aktivmaterial.



**Abbildung 6.1:** Impedanzspektrum bei einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 1,6$  mAh bei 25 °C mit den charakteristischen Frequenzen der Signale.

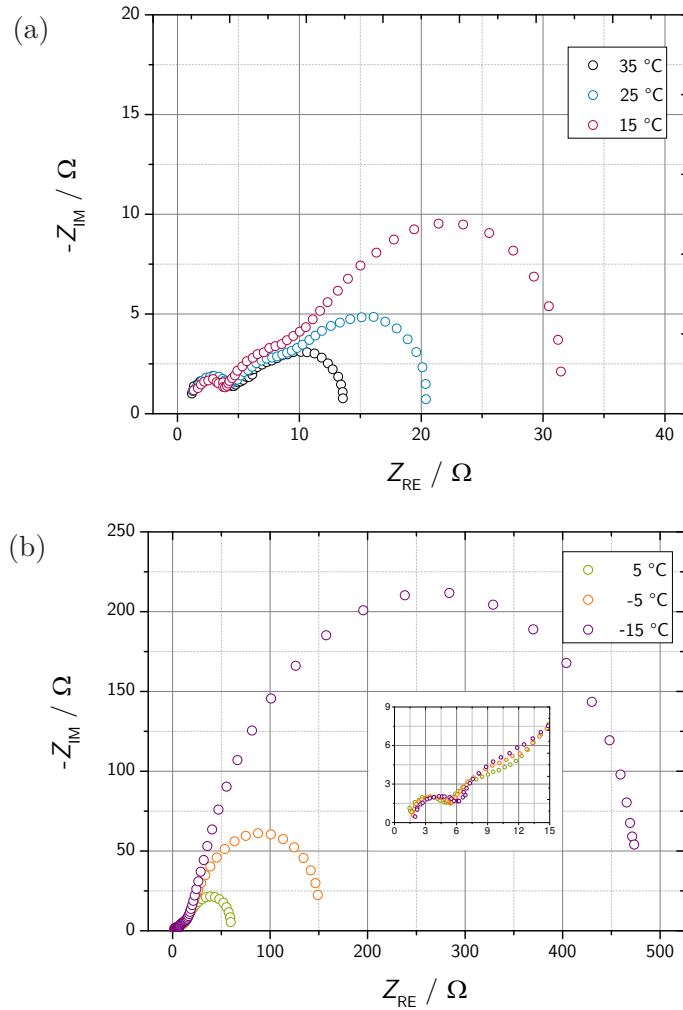
Die in diesem Spektrum identifizierten Signale können in allen Spektren, die bei Ladungsumsätzen von  $\Delta Q \geq 0,8$  mAh aufgenommen worden sind, gefunden werden. Die ladungszustandsabhängigen Auftragungen der Widerstände, sowie der daraus abgeleiteten Aktivierungsenergien in den Abschnitten 6.4 und 8.2 beginnen daher stets erst bei diesem Ladungszustand.

## 6.2 Temperaturabhängigkeit

Zur Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der im vorangegangenen Abschnitt identifizierten Prozesse in den Impedanzspektren sind in Abbildung 6.2 exemplarisch die Spektren eines Ladungszustandes bei den verschiedenen untersuchten Temperaturen dargestellt. Da die Impedanzspektren eine sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufweisen und ihre Widerstände daher in verschiedenen Größenordnungen liegen, erfolgt die Darstellung in zwei getrennten Abbildungen mit verschiedener Skalierung. Im oberen Teil der Darstellung sind die Spektren abgebildet, die bei 35 °C, 25 °C und 15 °C gemessen worden sind, im unteren Teil sind die Spektren der Temperaturen 5 °C, -5 °C



und  $-15\text{ °C}$  dargestellt. Der Gegenüberstellung der Spektren ist zu entnehmen, dass vor allem der Charge Transfer Widerstand  $R_{CT}$  stark temperaturabhängig ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt der SEI-Widerstand  $R_{SEI}$ . Der Kontakt-Widerstand  $R_K$  hingegen zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Tabelle 6.1).



**Abbildung 6.2:** Impedanzspektren der Kohlenstoff-Anoden. Im Teil (a) der Darstellung sind die Spektren bei höheren Temperaturen aufgetragen, im Teil (b) diejenigen, die bei niedrigeren Temperaturen gemessen worden sind. In Teil (b) ist der Bereich des Spektrums bei hohen Frequenzen im Ausschnitt vergrößert dargestellt. Man beachte die verschiedenen Achsenskalierungen.

In Tabelle 6.1 sind die per Ersatzschaltbildfitting ermittelten Widerstände und die charakteristischen Frequenzen der entsprechenden Signale für die verschiedenen Temperaturen aufgelistet. Für die charakteristische Frequenz des Charge-Transfer-Widerstands  $f_{CT}$  besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Ein ähnlicher – wenn

auch schwächerer – Zusammenhang besteht für die charakteristische Frequenz des SEI-Widerstands  $f_{\text{SEI}}$ . Keine Abhängigkeit besteht für  $f_{\text{K}}$ . Diese Trends sind konsistent mit der Ausprägung der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Widerstände. Da für einige Ladungszustände in den Spektren, die bei 35 °C gemessen worden sind keine hinreichende Trennung der Bögen von  $R_{\text{SEI}}$  und  $R_{\text{CT}}$  vorliegt, erfolgt die Auswertung für alle Ladungszustände nur für die fünf darunterliegenden Temperaturen.

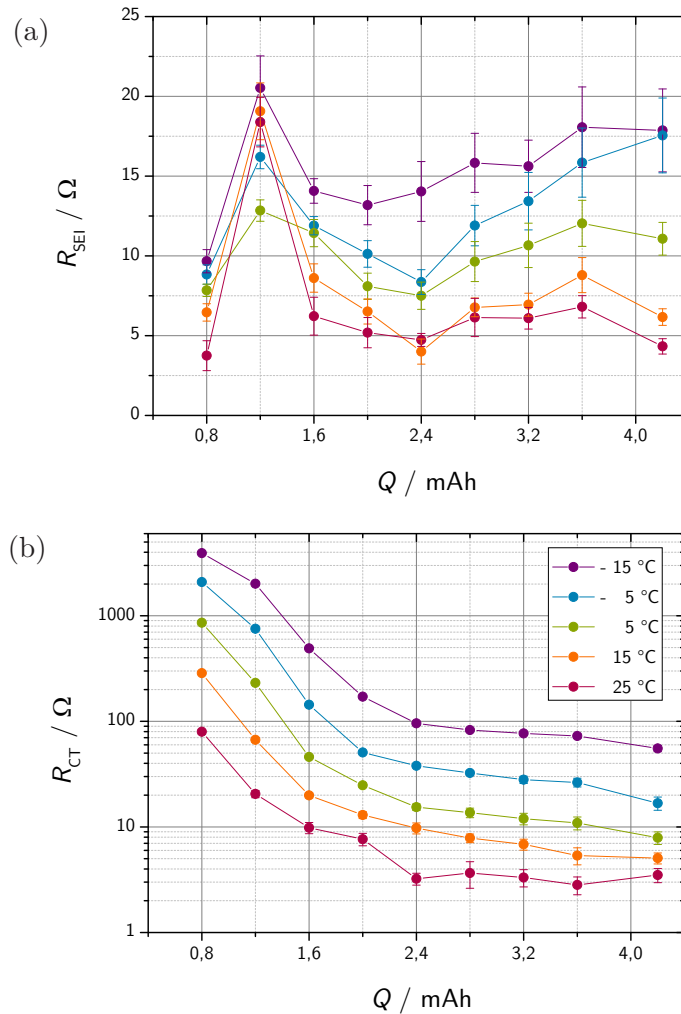
**Tabelle 6.1:** Charakteristische Frequenzen der verschiedenen Signale in den Spektren bei verschiedenen Temperaturen nach einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 1,6$  mAh.

$T$ [°C]	$R_{\text{EI}}$ [Ω]	$R_{\text{K}}$ [Ω]	$R_{\text{SEI}}$ [Ω]	$R_{\text{CT}}$ [Ω]	$f_{\text{K}}$ [Hz]	$f_{\text{SEI}}$ [Hz]	$f_{\text{CT}}$ [Hz]
35	0,61	4,02	2,98	6,19	~10.000	~400	~20,0
25	0,86	3,68	6,22	9,80	~10.000	~250	~10,0
15	0,96	2,69	8,61	19,9	~9.500	~225	~3,4
5	1,20	3,13	11,43	46,0	~10.000	~200	~1,6
-5	1,61	3,25	11,89	143,8	~10.000	~160	~0,5
-15	1,93	3,44	14,07	491,1	~9.500	~140	~0,1

### Vergleich der Messreihen bei verschiedenen Temperaturen

Werden in einer Messreihe Impedanzspektren bei verschiedenen Ladungszuständen einer Zelle aufgenommen, so können Messungen bei verschiedenen Temperaturen dazu genutzt werden, die Glaubwürdigkeit der resultierenden Trends abzuschätzen. Anstelle der Auftragung eines Widerstandes gegen den Ladungszustand bei *einer* Temperatur, können Kurven verschiedener Temperaturen gegenübergestellt werden. Weisen diese Auftragungen vergleichbare Verläufe auf, so ist die Richtigkeit des entsprechenden Trends wahrscheinlicher. Dies gilt insbesondere für die Bewertung von Extremstellen: werden diese in allen Auftragungen gefunden, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen Ausreißer handelt geringer. In Abbildung 6.3 sind die Widerstände  $R_{\text{SEI}}$  und  $R_{\text{CT}}$  für jeweils fünf verschiedene Temperaturen gegen den Ladungszustand aufgetragen. In der Auftragung von  $R_{\text{SEI}}$  fällt vor allem das ausgeprägte Maximum des Widerstands bei einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 1,2$  mAh auf, das für alle Temperaturen auftritt. Es erscheint folglich unwahrscheinlich, dass es sich dabei um ein Artefakt handelt. Auch bei höheren Ladungsumsätzen folgen die Auftragungen einem generellen Trend.

Auch die Auftragungen von  $R_{CT}$  gegen den Ladungszustand für verschiedene Temperaturen zeigen einen einheitlichen Trend. Man beachte, dass in dieser Auftragung der Widerstand auf einer logarithmischen Skala notiert ist.

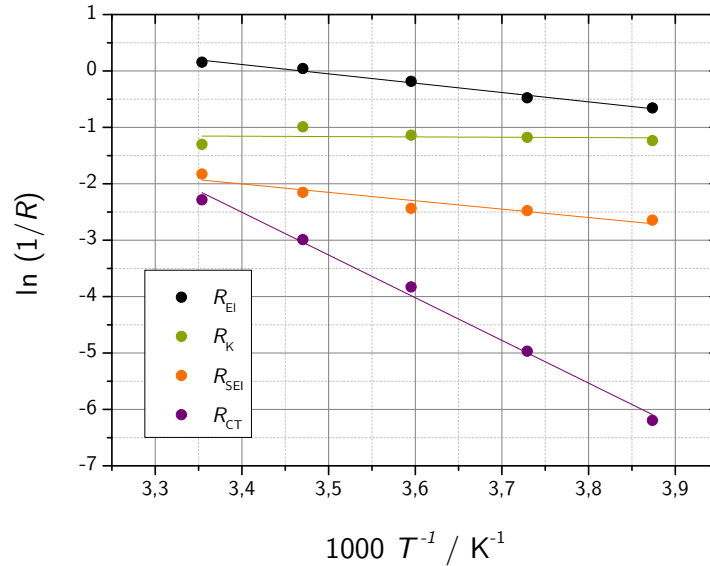


**Abbildung 6.3:** Auftragung der Widerstände  $R_{SEI}$  (a) und  $R_{CT}$  (b) gegen den Ladungszustand bei verschiedenen Temperaturen. Man beachte die verschiedenen Skalierungen der beiden Darstellungen.

## 6.3 Arrhenius-Auftragungen

Die Temperaturabhängigkeit einer (elektro-)chemischen Reaktion kann wie in Abschnitt 4.6 dargestellt über eine Arrhenius-Auftragung ausgedrückt und so über die Aktivierungsenergie quantifiziert werden. In Abbildung 6.4 sind exemplarisch die Auf-

tragungen mit linearer Regression für alle vier aus den Impedanzspektren aus Abbildung 6.2 entnommenen Parametern dargestellt. Die unterschiedlich ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der einzelnen Prozesse ist deutlich zu erkennen: für den Kontakt-Widerstand  $R_K$  beträgt die Steigung der linearen Regression nahezu null. Für den Elektrolyt-Widerstand  $R_{EI}$  und den SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  resultieren leichte Steigungen, der Charge-Transfer-Widerstand  $R_{CT}$  ist stark temperaturabhängig und hat folglich die höchste Aktivierungsenergie aller Prozesse.



**Abbildung 6.4:** Arrhenius-Auftragung der inversen Widerstände  $R_{EI}$ ,  $R_K$ ,  $R_{SEI}$  und  $R_{CT}$  bei  $\Delta Q = 1,6$  mAh.

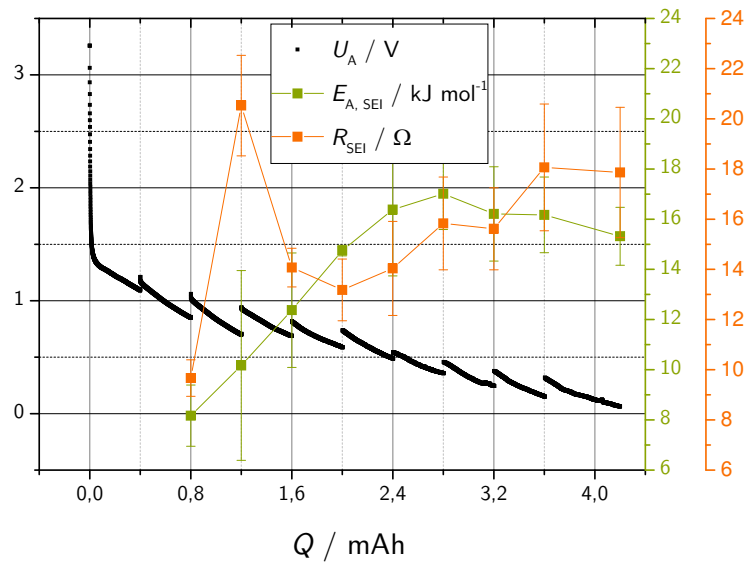
Die resultierenden Daten der linearen Regression der Arrhenius-Auftragung sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen. Darin ist der Y-Achsenabschnitt  $b$  (prä-exponentieller Faktor), die Steigung  $m$  der Geraden und die daraus über den Zusammenhang aus Gleichung 4.50 resultierende Aktivierungsenergie  $E_A$  für die vier Prozesse aufgeführt. Zu jedem Wert ist der entsprechende Fehler angegeben. Eine vollständige Auflistung der Resultate aller Arrhenius-Auftragungen für die verschiedenen Ladungszustände befindet sich im Anhang (siehe Tabelle A.3).

**Tabelle 6.2:** Resultate der Arrhenius-Auftragung für die Widerstände  $R_{\text{El}}$ ,  $R_{\text{K}}$ ,  $R_{\text{SEI}}$  und  $R_{\text{CT}}$  bei  $\Delta Q = 1,6 \text{ mAh}$ .  $b$  ist der prä-exponentielle Faktor,  $m$  die Steigung der Ausgleichsgeraden und  $E_{\text{A}}$  die daraus berechnete Aktivierungsenergie. Die Fehler der jeweiligen Parameter sind kursiv gedruckt.

	$b$		$m$		$E_{\text{A}}$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	
	x	±	x	±	x	±
$R_{\text{El}}$	5,74	0,40	-1,66	0,11	13,76	0,92
$R_{\text{K}}$	-0,95	1,18	-0,06	0,33	0,50	2,72
$R_{\text{SEI}}$	3,06	0,99	-1,49	0,27	12,37	2,28
$R_{\text{CT}}$	23,24	1,18	-7,57	0,33	62,93	2,73

## 6.4 SEI-Bildung

In Abbildung 6.5 sind die Resultate der impedanzspektroskopischen Untersuchung in Abhängigkeit des Ladungszustandes aufgetragen. Die Darstellung umfasst die Auftragung des Widerstands  $R_{\text{SEI}}$ , der Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,SEI}}$ , sowie des Potentials der Anode  $U_{\text{A}}$ .



**Abbildung 6.5:** Ladungszustandsabhängige Auftragung des Potentials der Anode  $U_{\text{A}}$ , des Widerstandes  $R_{\text{SEI}}$  und der Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,SEI}}$ .

Der Widerstand  $R_{\text{SEI}}$  durchläuft zu Beginn der Formierung ein ausgeprägtes Maximum (bei  $\Delta Q = 1,2 \text{ mAh}$ ), nach dessen Passage er drastisch absinkt. In der Folge steigt der

Wert dieses Parameters wieder kontinuierlich an. Die Aktivierungsenergie  $E_{A,SEI}$  steigt bis zu einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 2,8$  mAh kontinuierlich an und fällt danach leicht ab.

### Interpretation

Das ausgeprägte Maximum des Widerstandes  $R_{SEI}$  zu Beginn der Formierung bei  $\Delta Q = 1,2$  mAh deutet an, dass die Filmbildung hier einen Übergangszustand durchläuft, der in der Folge bei Ladungszuständen von  $\Delta Q > 1,2$  mAh zu einem anderen Produkt umgesetzt wird. Dabei steigt der Widerstand des Filmes während der Bildung dieses Intermediates zunächst stark an und fällt mit der Umsetzung desselben wieder ab. Wie aus der Auftragung hervorgeht, unterschreitet das Anodenpotential  $U_A$  in diesem Stadium der Formierung erstmalig das Potential von 0,8 V. Gemäß Abschnitt 3.1.2 ist dies die Spannung, bei der es an der Anode zur reduktiven Zersetzung des Lösungsmittels kommt. Zuvor findet lediglich Reduktion des Leitsalzes statt.

In der frühen Phase der Formierung kommt es – wie in Abschnitt 3.1.3 dargelegt – bedingt durch Interkalation von solvatisiertem Lithium zur Ausbildung von ternären solvatisierten Graphit-Interkalations-Verbindungen. Diese reagieren in der Folge gemäß der in Tabelle 3.2 dargestellten Reaktionen durch die reduktive Zersetzung der Lösungsmittelmoleküle zur organischen SEI. Es liegt nahe das zuvor beschriebene Maximum des Widerstandes  $R_{SEI}$  und die in diesem Zusammenhang vermutete Entstehung eines Intermediates der SEI-Bildung diesen ternären Interkalations-Verbindungen zuzuschreiben.

Für das Ansteigen des Widerstandes  $R_{SEI}$  im späteren Verlauf der Formierung kommen im Wesentlichen zwei Ursachen in Frage: 1) die Stärke der SEI nimmt weiter zu oder 2) die Zusammensetzung der SEI ändert sich, sodass diese weniger leitfähig wird.

Der kontinuierliche Anstieg der Aktivierungsenergie der SEI  $E_{A,SEI}$  im Bereich von  $0,8 \text{ mAh} \leq \Delta Q \leq 2,8 \text{ mAh}$  deutet eine Veränderung der Zusammensetzung an der Oberfläche des Films an. Die wahrscheinlichste Ursache ist die oben beschriebene Reaktion ternärer Interkalationsprodukte zu organischer SEI. Durch diese Reaktion erhält die Anode erstmals einen geschlossenen Oberflächenfilm, der für Solvensmoleküle nicht mehr passierbar ist. Folglich steigt die mit der Desolvatisierung von Lithium-Ionen assoziierte Aktivierungsenergie  $E_{A,SEI}$  in diesem Bereich an. Der Rückgang des Betrages von  $E_{A,SEI}$  bei  $\Delta Q \geq 2,8$  mAh kann seine Ursache in der Reaktion von organischer SEI zu anorganischer SEI haben, wie sie in Tabelle 3.2 beschrieben ist (siehe Gleichungen 3.8 - 3.11).

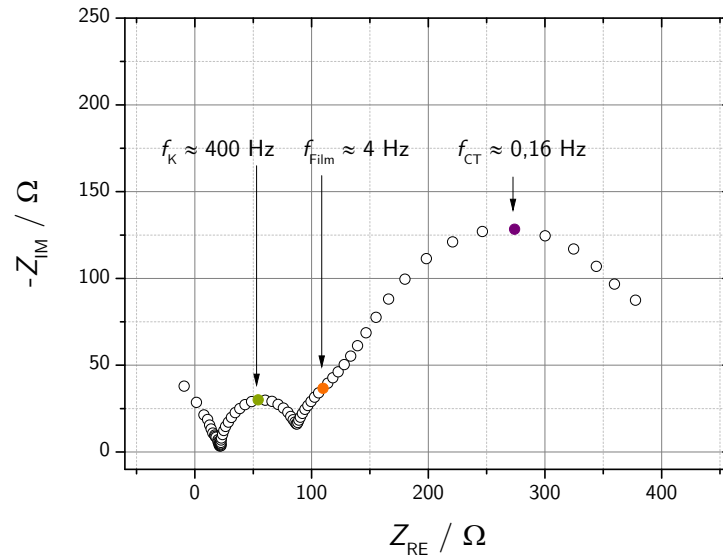
Gemäß Abschnitt 3.1.4 ist die ionische Leitfähigkeit anorganischer SEI-Bestandteile höher, als die organischer Verbindungen. Für den Widerstand  $R_{\text{SEI}}$  würde in diesem Bereich folglich fallende Werte erwartet. Dass der Wert stattdessen jedoch weiter ansteigt kann daher nur mit zunehmender Stärke der SEI erklärt werden.

## 7 Resultate II: Kathoden

Die Darstellung und die Diskussion dieser Messreihe erfolgt gemäß der selben Struktur wie im vorangegangenen Kapitel: zunächst werden die gemessenen Spektren anhand ihrer Signale und deren charakteristischer Frequenzen qualitativ beschrieben. Nachfolgend wird deren Temperaturabhängigkeit dargestellt und über Arrhenius-Auftragungen quantifiziert. Zuletzt werden die erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit des Ladungszustands der Elektrode dargestellt und diskutiert. Ausgehend von diesen Daten wird ein Mechanismus für die Bildung des Oberflächenfilms auf  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden postuliert.

### 7.1 Charakteristische Frequenzen

Wie in der Betrachtung der Anoden im vorherigen Kapitel, werden die gemessenen Spektren zunächst auf ihren qualitativen Informationsgehalt hin untersucht. In Abbildung 7.1 ist exemplarisch ein Spektrum der Messreihe dargestellt.



**Abbildung 7.1:** Impedanzspektrum bei einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 0,72 \text{ mAh}$  bei  $-15^\circ\text{C}$  mit den charakteristischen Frequenzen der identifizierten Prozesse.



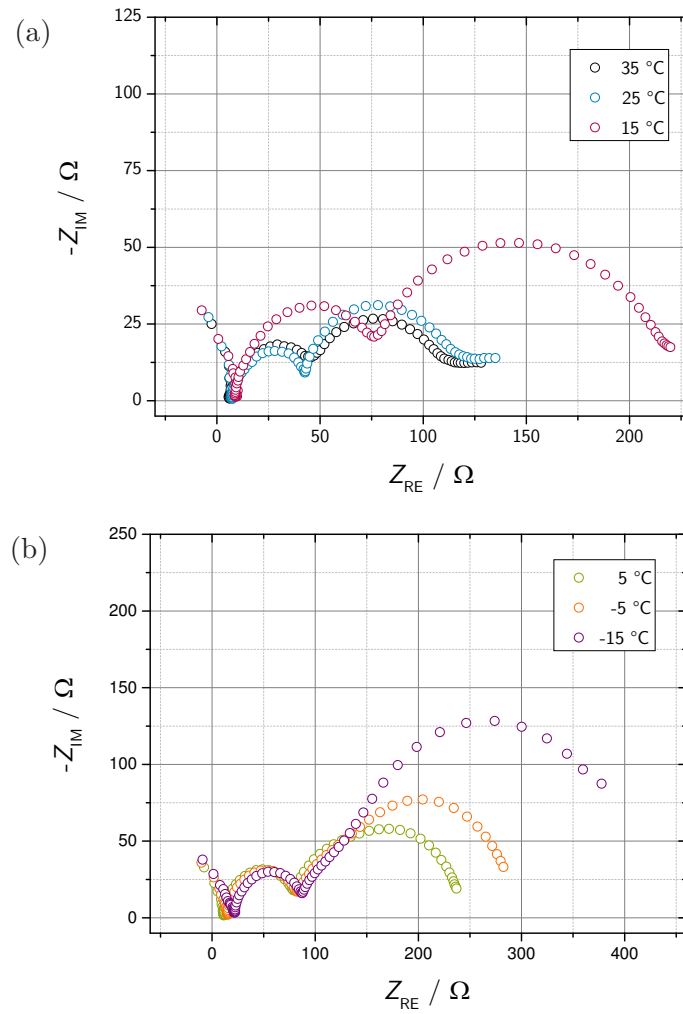
Die Abbildung zeigt das Spektrum, das nach einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 0,72 \text{ mAh}$  bei  $-15^\circ\text{C}$  aufgenommen worden ist. Grund dafür ist, dass die Auswertung der Spektren dieser Messreihe ergeben hat, dass die Trennung der einzelnen Signale bei niedrigen Temperaturen am deutlichsten ist (siehe Abschnitt 7.2). Es können drei verschiedene Signale in Form von Bögen unterschieden werden, wobei die Trennung des zweiten und dritten Bogens schwächer ausgeprägt ist als in den Spektren der Anoden im vorangegangenen Kapitel. Der maßgebliche Grund für die schlechtere Trennung sind die charakteristischen Frequenzen der beiden Prozesse: sie liegen im betrachteten Spektrum nur etwa um eine Größenordnung auseinander. Bei den im vorherigen Kapitel betrachteten Anoden sind es etwa zwei Größenordnungen. Die Auflösung ist außerdem von der Temperatur abhängig. Die Zuordnung der Signale zu den ihnen zugrundeliegenden Prozessen erfolgt gemäß Abschnitt 4.5: der Bogen bei hohen Frequenzen ( $f_K$ ) stellt den Kontaktierungs-Widerstand  $R_K$  zwischen Aktivmaterial und Stromableiter dar, der Bogen bei mittleren Frequenzen ( $f_{\text{Film}}$ ) den Widerstand des Oberflächenfilms  $R_{\text{Film}}$  und der Bogen bei niedrigen Frequenzen ( $f_{CT}$ ) den Charge-Transfer-Widerstand  $R_{CT}$ . Die charakteristischen Frequenzen der jeweiligen Prozesse sind in der Abbildung markiert.

Grundsätzlich können diese Signale für alle Ladungszustände mit  $\Delta Q \geq 0,24 \text{ mAh}$  in den Spektren, die bei niedrigen Temperaturen gemessen worden sind, gefunden werden. Die Abhängigkeit der Auflösung der Signale von der Temperatur wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

## 7.2 Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 7.2 sind exemplarisch die Spektren eines Ladungszustandes bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt. In der Darstellung sind im oberen Teil die Spektren aufgetragen, die bei  $35^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $15^\circ\text{C}$  gemessen worden sind, im unteren Teil diejenigen bei  $5^\circ\text{C}$ ,  $-5^\circ\text{C}$  und  $-15^\circ\text{C}$ . Die Auftragungen zeigen, dass in den Spektren, die bei niedrigen Temperaturen gemessen worden sind ( $-15^\circ\text{C}$  bis  $5^\circ\text{C}$ ) eine Trennung der Signale der Widerstände  $R_{\text{Film}}$  und  $R_{CT}$  möglich ist, für die Messungen bei darüber liegenden Temperaturen nicht. Für die Auswertung per Ersatzschaltbildfitting und die anschließende Bestimmung der Aktivierungsenergien wurden folglich nur die Spektren bei  $5^\circ\text{C}$ ,  $-5^\circ\text{C}$  und  $-15^\circ\text{C}$  berücksichtigt. Wie der Gegenüberstellung der Spektren zu entnehmen ist, ist der Widerstand  $R_K$  nahezu unabhängig von der Temperatur –  $R_{\text{Film}}$  und vor allem  $R_{CT}$  weisen eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur auf.

In Tabelle 7.1 sind die per Ersatzschaltbildfitting ermittelten Widerstände, sowie die charakteristischen Frequenzen der einzelnen Signale aufgeführt. Letztere weisen ähnliche Tendenzen wie die Widerstände auf: während  $f_{\text{Film}}$  und vor allem  $f_{\text{CT}}$  stark von der Temperatur abhängen, ist  $f_{\text{K}}$  weitestgehend unabhängig.



**Abbildung 7.2:** Impedanzspektren der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden nach  $\Delta Q = 0,72 \text{ mAh}$  während der Formierung. Im Teil (a) der Darstellung sind die Spektren bei höheren Temperaturen aufgetragen, im Teil (b) diejenigen, die bei niedrigeren Temperaturen gemessen worden sind. Man beachte die verschiedenen Achsenskalierungen.

Wie im Teil (a) der Abbildung 7.2 zu erkennen ist, ist bei höheren Temperaturen keine Unterscheidung des zweiten und dritten Bogens der Spektren mehr möglich. Die Ursachen dafür sind Tabelle 7.1 zu entnehmen: auf der einen Seite steigt die charakteristische Frequenz des dritten Bogens  $f_{\text{CT}}$  schneller mit der Temperatur, als die des

zweiten Bogens  $f_{\text{Film}}$ . Die charakteristischen Frequenzen der beiden Signale nähern sich folglich mit steigender Temperatur an. Außerdem sinkt der Widerstand  $R_{\text{Film}}$  schneller mit steigender Temperatur als  $R_{\text{CT}}$ , sodass dessen Anteil zunehmend vernachlässigbar wird.

**Tabelle 7.1:** Widerstände und charakteristische Frequenzen der Spektren nach  $\Delta Q = 0,72$  mAh während der Formierung bei den verschiedenen Temperaturen.

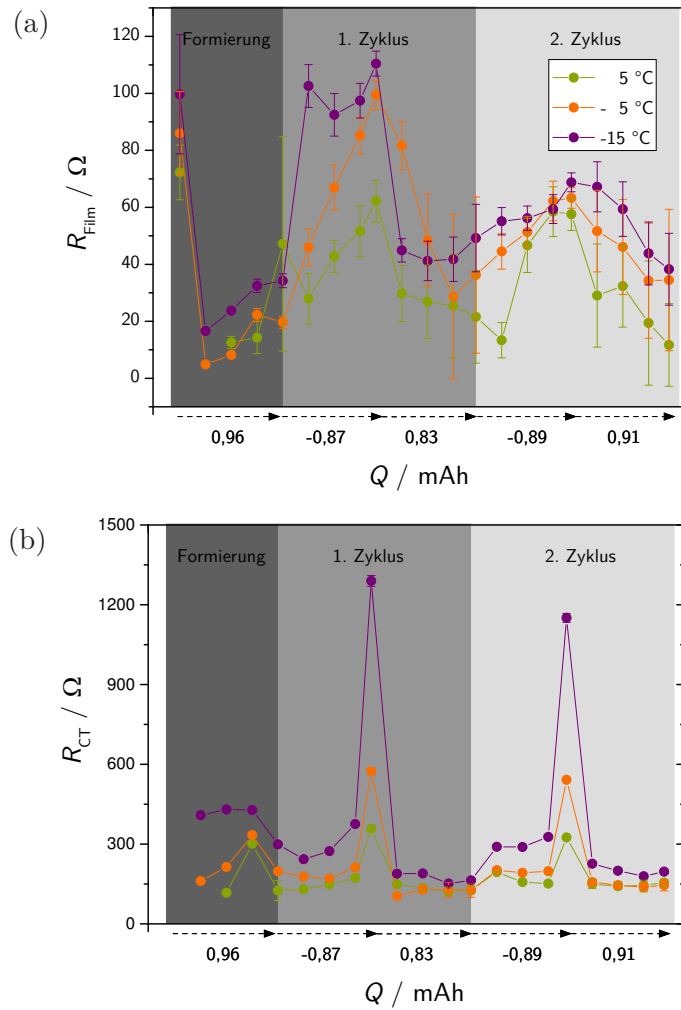
T [°C]	$R_{\text{El}}$ [Ω]	$R_{\text{K}}$ [Ω]	$R_{\text{Film}}$ [Ω]	$R_{\text{CT}}$ [Ω]	$f_{\text{K}}$ [Hz]	$f_{\text{Film}}$ [Hz]	$f_{\text{CT}}$ [Hz]
35	5,57	38,7		75,2	~315		~6,30
25	6,57	38,9		120,2	~400		~4,00
15	7,85	42,7		244,9	~315		~2,50
5	8,90	44,4	14,3	301,1	~315	~8,00	~1,00
-5	11,88	47,7	22,3	333,8	~315	~6,30	~0,40
-15	17,47	57,2	32,5	428,0	~793	~5,00	~0,16

In Tabelle 7.1 wurde für die Spektren, die bei Temperaturen von 15 °C und höher vermessen wurden und in denen die Trennung der Bögen von  $f_{\text{Film}}$  und  $f_{\text{CT}}$  nicht mehr möglich ist, das niederfrequente Signal aufgrund der charakteristischen Frequenz dem Widerstand  $R_{\text{CT}}$  zugeordnet.

Die Tatsache, dass die Trennung der einzelnen Signale in diesen Impedanzspektren von der Temperatur abhängig ist, bei denen sie gemessen worden sind, verdeutlicht einen wichtigen Vorteil dieser Methode gegenüber impedanzspektroskopischen Untersuchungen, die nur bei *einer* Temperatur durchgeführt werden: Signale, die z.B. bei Raumtemperatur nicht aufgelöst werden, können bei geringeren Temperaturen voneinander getrennt werden.

Wie im vorherigen Kapitel für die Anoden geschehen, werden zur Abschätzung der Verlässlichkeit der Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Untersuchungen die Resultate des Ersatzschaltbildfittings gegen den Ladungsumsatz aufgetragen und für die verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen. In Abbildung 7.3 sind die Widerstände  $R_{\text{Film}}$  und  $R_{\text{CT}}$  für drei verschiedene Temperaturen gegen den Ladungszustand aufgetragen. Der Übersicht halber ist die Auftragung in drei Sektionen unterteilt: die Formierung, und den ersten und den zweiten Lade- und Entladezyklus. Auf der horizontalen

Achse ist jeweils der Ladungsumsatz  $\Delta Q$  des entsprechenden Lade- bzw. Entladeschritts dargestellt, das Vorzeichen gibt dabei die Ladungsrichtung an.



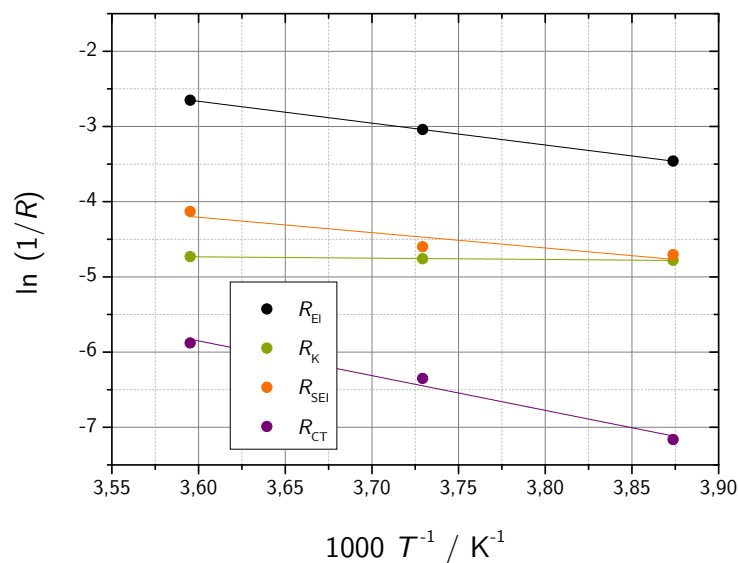
**Abbildung 7.3:** Ladungszustandsabhängige Auftragung der Widerstände  $R_{\text{Film}}$  (a) und  $R_{\text{CT}}$  (b) bei verschiedenen Temperaturen.

Für die Auftragung von  $R_{\text{CT}}$  ist die Übereinstimmung der Trends besonders ausgeprägt: alle Extremstellen des Plots treten gleichermaßen bei allen Temperaturen auf, lediglich die Ausprägung variiert. Auch die Verläufe der Auftragung in Form von Plateaus zwischen diesen Stellen ist für alle Temperaturen identisch. Etwas weniger deutlich ist die Übereinstimmung in der Auftragung von  $R_{\text{Film}}$ , der grundsätzliche Verlauf jedoch weist auch hier Übereinstimmung für die verschiedenen Temperaturen auf. Insgesamt deuten die beiden Auftragungen darauf hin, dass die gemessenen Widerstände, bzw. deren ladungszustandsabhängige Verläufe verlässlich sind. Vor allem kann bei den ex-

ponierten Stellen, die in den beiden Auftragungen gefunden werden davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um Ausreißer handelt.

## 7.3 Arrhenius-Auftragung

Wie für die Messreihe der Anoden im vorherigen Kapitel erfolgt auch die Quantifizierung der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Signale der Impedanzspektren und die Bestimmung der Aktivierungsenergie über Arrhenius-Auftragungen. In Abbildung 7.4 sind die Auftragungen für alle Widerstände, die zuvor in den Spektren identifiziert worden sind dargestellt. Die Auftragung illustriert die zuvor gefundene Temperaturabhängigkeit.



**Abbildung 7.4:** Arrhenius-Auftragungen mit linearer Regression für die Widerstände  $R_{\text{EI}}$ ,  $R_{\text{K}}$ ,  $R_{\text{Film}}$  und  $R_{\text{CT}}$ .

In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der linearen Regression – der Y-Achsen-Abschnitt  $b$ , die Steigung  $m$  und die daraus resultierende Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}$  – der einzelnen Widerstände aufgelistet.

**Tabelle 7.2:** Resultate der Arrhenius-Auftragung.

	$b$		$m$		$E_A$	
	$ x $	$\pm$	$ x $	$\pm$	$ x $	$\pm$
$R_{El}$	7,05	1,20	-2,04	0,33	16,95	2,76
$R_K$	0,86	0,64	-0,38	0,18	3,18	1,47
$R_{Film}$	4,56	0,65	-1,95	0,18	16,16	1,51
$R_{CT}$	19,98	0,70	-6,25	0,19	51,91	1,61

## 7.4 Filmbildung

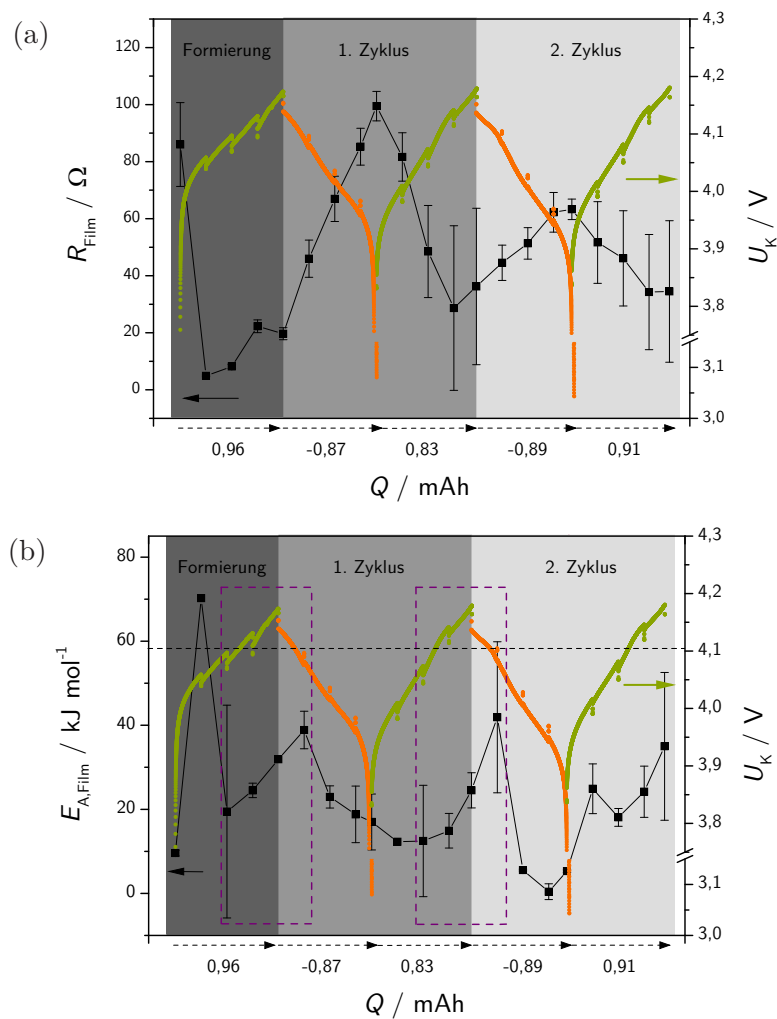
In Abbildung 7.5 sind die Messergebnisse für den Widerstand  $R_{Film}$ , sowie die aus den entsprechenden Messreihen abgeleiteten Aktivierungsenergien dieses Widerstandes  $E_{A,Film}$  und das Kathodenpotential  $U_K$  gegen den Ladungszustand der Zelle aufgetragen. Zur leichteren Unterscheidung der Ladungsrichtung ist die Auftragung des Potentials in den Ladeschritten grün und in den Entladeschritten orange dargestellt.

Der Widerstand  $R_{Film}$  in Teil (a) der Abbildung steigt während der Formierung kontinuierlich an. In den nachfolgenden Zyklen steigt der Widerstand jeweils während der Entladung der Zelle und sinkt im anschließenden Ladeschritt wieder. Dieser Verlauf tritt in beiden Zyklen auf, im zweiten jedoch weniger stark ausgeprägt.

Einen davon abweichenden Verlauf zeigt die Auftragung von  $E_{A,Film}$  gegen den Ladungszustand. Diese durchläuft während der Formierung zunächst ein ausgeprägtes Maximum bei  $\Delta Q = 0,24$  mAh. Nachdem die Formierung gemessen am Ladungsumsatz etwa zur Hälfte abgeschlossen ist, steigt  $E_{A,Film}$  kontinuierlich mit dem Ladungszustand. Dieser Trend setzt sich auch nach Abschluss der Formierung im anschließenden Entladeschritt weiter fort. Im Gegensatz zum ladungszustandsabhängigen Verlauf von  $R_{Film}$  tritt das Maximum dieses Wertes jedoch nicht bei vollständiger Entladung der Zelle auf, sondern bereits kurz nach Beginn der Entladung. Die Markierungen in der Abbildung (violette gestrichelte Kästen) heben den Bereich hervor, in dem der Betrag von  $E_{A,Film}$  steigt. Die ladungszustandsabhängige Auftragung des Potentials der Kathode in derselben Darstellung zeigt, dass es sich bei diesem Bereich um diejenigen Ladungszustände der Zelle handelt, bei denen das Potential der Kathode am höchste wird ( $U_K > 4,1$  V). Wie zuvor in der Auftragung des Widerstandes  $R_{Film}$  beobachtet, zeigen der erste und der zweite Zyklus jeweils vergleichbare Trends.

### Interpretation

Die beiden zuvor beschriebenen Trends der ladungszustandsabhängigen Auftragung des Widerstandes  $R_{\text{Film}}$ , sowie der Aktivierungsenergie  $E_{\text{A,Film}}$  verdeutlichen, dass die Bildung des Oberflächenfilms an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden ein Prozess ist, der nicht nach der Formierung der Zelle abgeschlossen ist. Andernfalls würden die Parameter keine derart ausgeprägte Abhängigkeit vom Ladungszustand aufweisen.



**Abbildung 7.5:** Auftragung von  $R_{\text{Film}}$  (a) und  $E_{\text{A,Film}}$  (b) gegen den Ladungszustand. Die Abbildungen sind unterteilt in die Formierung, den ersten und den zweiten Zyklus. Zusätzlich ist jeweils das Kathodenpotential  $U_K$  aufgetragen.

Für den fluktuierenden Verlauf von  $R_{\text{Film}}$  kommen zwei Ursachen in Frage: ein in seiner Stärke variierender Film, oder ein Film dessen Zusammensetzung, und damit dessen Leitfähigkeit sich mit dem Ladungszustand ändert. Die in den Abschnitten 3.2.1

und 3.2.2 angegebenen filmbildenden Reaktionen werden grundsätzlich als irreversibel angenommen. Da  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden während des Zyklierens keiner ausgeprägten Volumenveränderung unterliegen, ist eine veränderliche Stärke des Oberflächenfilms nur unter der Annahme von reversiblen filmbildenden Reaktionen vorstellbar. Diese Ursache erscheint folglich unwahrscheinlich. Eine variierende Zusammensetzung des Films hingegen ist aufgrund der Tatsache, dass es verschiedene filmbildende Prozesse mit jeweils verschiedenen Produkten gibt denkbar.

Die Veränderung des Betrages von  $E_{\text{A,Film}}$  deutet an, dass sich die Aktivierungsenergie der Desolvatisierung von Lithium an der Oberfläche des Films kontinuierlich verändert. Da die Eigenschaften des Elektrolyten – und damit die Stabilität der Solvathülle des Lithiums – als unverändert angenommen werden, kann die Ursache dieser veränderten Aktivierungsenergie nur in einer geänderten Zusammensetzung der Oberfläche des Films begründet sein. Diese Schlussfolgerung ist konsistent mit der zuvor aufgestellten These, dass sich der gesamte Film in seiner Zusammensetzung verändert.

Die Ausbildung des Oberflächenfilms auf  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden geschieht gemäß der Reaktionen in den Gleichungen 3.13 (im folgenden *Reaktion I* genannt) und 3.14 (im folgenden *Reaktion II* genannt). Über eine detaillierte Betrachtung des Verlaufs von  $R_{\text{Film}}$  und  $E_{\text{A,Film}}$  in Abhängigkeit des Ladungszustands und des Potentials der Kathode kann beschrieben werden, in welcher Abfolge die beiden filmbildenden Reaktionen auftreten und wie sich die Zusammensetzung des Films in der Folge verändert.

Gemäß Abschnitt 3.2.1 ist die filmbildende *Reaktion I* potentialabhängig. Sie tritt auf, wenn an der Kathode ausreichend hohe Potentiale anliegen. Es erscheint daher naheliegend, dass diese Reaktion in dem in Teil (b) der Abbildung 7.5 markierten Bereich auftritt. Das Kathodenpotential nimmt hier Werte von  $U_K > 4,0 \text{ V}$  an, gleichzeitig steigt  $E_{\text{A,Film}}$  stark an. Letzteres bedeutet, dass es hier zu einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Films kommt. Die Annahme, dass in diesem Bereich *Reaktion I* abläuft, ist darüber hinaus konsistent mit dem Verlauf von  $R_{\text{Film}}$ : der Wert wird an dieser Stelle minimal, das heißt die Leitfähigkeit des Films ist hier am höchsten. Da es in der besagten Reaktion neben der oxidativen Zersetzung des Elektrolyten zur Bildung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kommt, wird der Lithiumanteil des Films erhöht, was eine gesteigerte ionische Leitfähigkeit des Films erklärt.

Mit sinkenden Potentialen an der Kathode nimmt die Aktivierungsenergie wieder ab, gleichzeitig steigt der Widerstand des Films. Da nicht von einem Rückgang der Stärke des Films auszugehen ist, müssen auch hier Änderungen in der Zusammensetzung die



Ursache sein, genauer: der Anteil mobiler Ladungsträger im Film muss sich verändern. Diese Annahme wird gestützt durch die Veränderung von  $E_{A,\text{Film}}$ , die eine Veränderung der Zusammensetzung an der Oberfläche des Films nahelegt. Über die Disproportionierung der Kathode gemäß *Reaktion II* (siehe Gleichung 3.14) kommt es zu einem weiteren filmbildenden Prozess. Wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, wird in diesem Prozess  $\text{Li}^+$  aus dem Film entfernt – dessen Leitfähigkeit sinkt in der Folge. Vor allem der Verlauf von  $R_{\text{Film}}$  kann durch eine derartige Umwandlung des Oberflächenfilms erklärt werden. Weiterhin spricht für eine derartige Abfolge der beiden Reaktionen, dass das Edukt der Disproportionierung –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – durch die zuvor ablaufende *Reaktion II* auf dem bestehenden Film gebildet wird. Das selbe gilt für den umgekehrten Fall: das Edukt von *Reaktion I* ist  $\text{MnO}_2$  – dieses wird in *Reaktion II* gebildet.

Die oben beschriebenen Verläufe von  $R_{\text{Film}}$  und  $E_{A,\text{Film}}$  in Abhängigkeit des Ladungszustandes und die Tatsache, dass in zwei verschiedenen filmbildenden Reaktionen jeweils das Edukt der anderen gebildet wird, lässt einen Filmbildungsmechanismus plausibel erscheinen, in dem der Film durch das alternierende Auftreten der beiden Reaktionen über mehrere Zyklen hinweg sukzessive aufgebaut wird und sich so seiner endgültigen Zusammensetzung annähert. Auf diese Weise findet durch *Reaktion I* eine Anreicherung von Elektrolytzersetzungsprodukten und durch den irreversiblen Verlust von  $\text{Mn}^{2+}$  in *Reaktion II* eine Anreicherung von elektrochemisch inaktivem  $\text{MnO}_2$  an der Oberfläche des Aktivmaterials statt.

Vor allem die Auftragung von  $R_{\text{Film}}$  deutet an, dass die Veränderung dieses Wertes vom ersten zum zweiten Zyklus geringer wird. Dies kann bedeuten, dass sich die Zusammensetzung des Films durch den fortschreitenden Umsatz der Produkte der beiden Reaktionen im Verlaufe der Zyklisierung einem konstanten Zustand annähert. Zur Überprüfung dieser These sind längere Messreihen, in denen mehr als zwei Zyklen einer Zelle betrachtet werden, nötig.

# 8 Resultate III: Überlegungen zur Aktivierungsenergie

Die Interpretationen der Resultate in den Kapiteln 6 und 7 basiert auf der Zuordnung der Aktivierungsenergie  $E_{A,SEI}$  zum Desolvationsprozess an der Grenze von Elektrolyt und Oberflächenfilm (siehe Abschnitt 4.6). Eine analoge Zuordnung von  $E_{A,CT}$  zu einem Prozess besteht bisher nicht. In diesem Kapitel werden die Resultate des Charge-Transfer-Widerstandes  $R_{CT}$  sowie der daraus berechneten Aktivierungsenergien  $E_{A,CT}$  der in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Messreihen für Anoden und Kathoden zusammengeführt, mit dem Ziel, die gemessene Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  dem ihr zugrundeliegenden Prozess zuzuordnen.

## 8.1 Prozesse am Aktivmaterial

Bei Lithium-Ionen-Elektroden, deren Aktivmaterial nicht von einem Oberflächenfilm bedeckt ist, wird die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  der Desolvation von Lithium an der Grenze zwischen Elektrode und Elektrolyt zugeschrieben. Ist das Aktivmaterial einer Elektrode von einem Oberflächenfilm bedeckt, der nicht permeabel für solvatisiertes Lithium ist, so muss der Desolvations-Prozess zwangsläufig an diesem Film ablaufen. Der Prozess wird dementsprechend durch die Aktivierungsenergie  $E_{A,Film}$  beschrieben. Für solche mehrphasigen Systeme muss folglich ein anderer Prozess die Ursache der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  sein. Eine eindeutige Zuordnung existiert bisher nicht (siehe Abschnitt 4.6).

Grundsätzlich laufen an der Oberfläche von Aktivmaterialien, die mit einem Film bedeckt sind die folgenden Teilprozesse während des Ladens bzw. Entladens ab:

- Reduktion bzw. Oxidation des Aktivmaterials
- Eintritt von Lithium-Ionen aus dem Film in das bzw. der entgegengesetzte Prozess
- Ladungstransport im Aktivmaterial

Der erste Prozess ist maßgeblich abhängig von den elektrochemischen Eigenschaften des Aktivmaterials und von der Struktur der entsprechenden Elektrode, insbesondere von ihrer elektronischen Leitfähigkeit. Der zweite Prozess wird bestimmt von den Eigenschaften des Oberflächenfilms und dessen Fähigkeit, Lithium-Ionen an das dahinter liegende Aktivmaterial abzugeben. Oberflächenfilme von Lithium-Ionen-Elektroden können als feste Elektrolyte betrachtet werden. Der Prozess des Austritts von Lithium-Ionen aus einem solchen Film in die dahinter liegende feste Phase kann somit in Analogie zum Prozess an der Grenze vom (flüssigen) Elektrolyten und dem Oberflächenfilm als „Desolvatation“ beschrieben werden. Der dritte Prozess sollte ausschließlich von den Eigenschaften und der Struktur des Aktivmaterials, bzw. der daraus resultierenden ionischen Leitfähigkeit, abhängen.

In den beiden folgenden Abschnitten werden die Resultate von  $R_{CT}$  und  $E_{A,CT}$  für die Anode und die Kathode dargestellt. Anhand deren ladungszustandabhängiger Verläufe wird eine Einschätzung getroffen, von welchem der zuvor beschriebenen Teilprozesse die Aktivierungsenergie des Charge-Transfers  $E_{A,CT}$  maßgeblich beeinflusst wird.

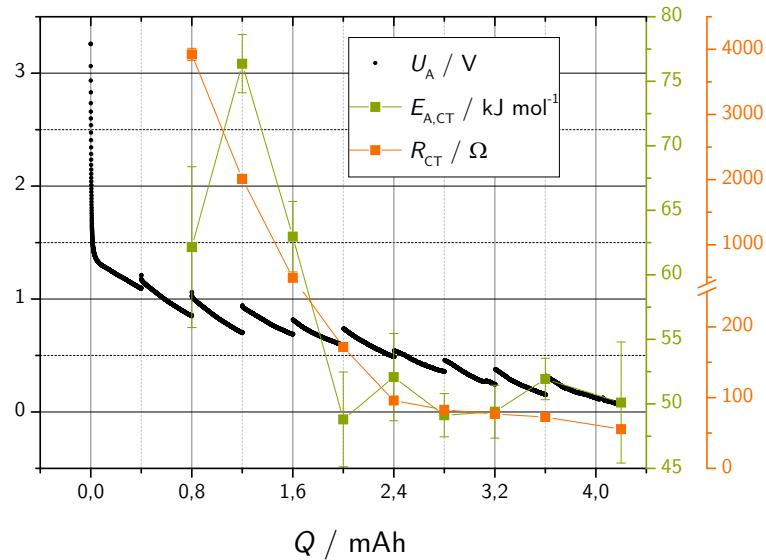
## 8.2 Anode

Analog zur Auswertung in Abschnitt 6.4 werden in Abbildung 8.1 der Widerstand  $R_{CT}$  und die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$ , sowie das Potential der Anode in Abhängigkeit des Ladungsumsatzes  $Q$  aufgetragen.

Der Widerstand  $R_{CT}$  liegt zu Beginn der Formierung um etwa ein bis zwei Größenordnungen über seinem späteren Wert. In der ersten Hälfte der Formierung fällt er drastisch ab, danach verringert sich der Wert nur noch geringfügig mit dem Ladungszustand. Die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  zeigt einen anderen Verlauf: bei einem Ladungsumsatz von  $\Delta Q = 1,2$  mAh durchläuft die Auftragung dieses Parameters gegen den Ladungszustand ein ausgeprägtes Maximum und nimmt ab einem Ladungsumsatz von etwa  $\Delta Q = 2,0$  mAh konstante Werte an.

### Interpretation

Die Auftragung des Charge-Transfer-Widerstands  $R_{CT}$  zeigt den erwarteten Verlauf. Gemäß Abschnitt 3.1.2 kommt es zu Beginn der Formierung zu keinem reversiblen Ladungsumsatz (Lithium-Interkalation), sondern nahezu ausschließlich zur irreversiblen Zersetzung des Elektrolyten. Da eine Lithium-Ionen-Anode vor dem initialen Ladepro-



**Abbildung 8.1:** Auftragung des Charge-Transfer-Widerstands  $R_{CT}$ , der Aktivierungsenergie dieses Prozesses  $E_{A,CT}$  und des Anodenpotentials  $U_A$  in Abhängigkeit des Ladungszustands während der Formierung. Man beachte die Achsenunterbrechung und die unterschiedlichen Skalierungen in der Auftragung von  $R_{CT}$ .

zess einer Lithium-Ionen-Zelle kein interkaliertes Lithium enthält, ist der ionische Transport in der Elektrode folglich mit einem sehr hohen Widerstand verbunden. Mit fortschreitender Formierung findet neben den irreversiblen Reaktionen an der Oberfläche der Anode auch zunehmend die reversible Interkalation von Lithium statt. Der Widerstand  $R_{CT}$  ist folglich maßgeblich von der ionischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials geprägt.

Da die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  einen anderen Verlauf zeigt als  $R_{CT}$ , ist davon auszugehen, dass dieser Parameter nicht von den Transporteigenschaften des Aktivmaterials abhängt. Basierend auf der Auftragung von  $E_{A,CT}$  gegen den Ladungszustand soll nachfolgend überprüft werden, welcher der beiden anderen oben aufgeführten Teilprozesse einen relevanten Einfluss auf die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  hat.

Die Reduktion des Graphits während des Ladeprozesses ist in erster Linie geprägt von den elektronischen Eigenschaften der Anode. Verfügt diese über ausgeprägte elektronisch leitende Pfade, so kann das Aktivmaterial leicht reduziert werden (siehe Abbildung 2.3). Die Ausbildung eines Films auf der Oberfläche des Aktivmaterials kann die elektronische Leitfähigkeit der Anode beeinflussen, wenn der Film das Aktivmaterial gegen die Leitpfade der Elektrode isoliert. Dass der Betrag von  $E_{A,CT}$  nach einem Ladungsumsatz von etwa  $\Delta Q = 2,0$  mAh einen konstanten Wert annimmt ist mit dieser Vorstellung ver-

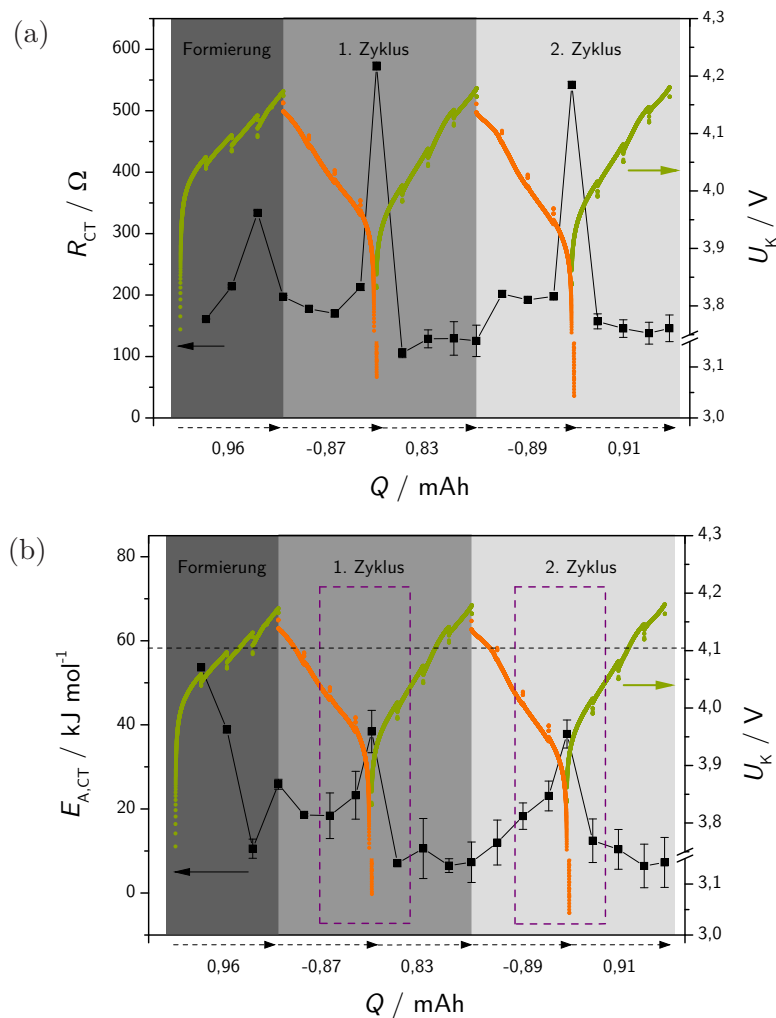
einbar. Das ausgeprägte Maximum bei  $\Delta Q = 1,2 \text{ mAh}$  hingegen ist mit dieser Annahme nicht kompatibel. Dies würde entweder bedeuten, dass zu Beginn der Formierung die Reduzierbarkeit des Aktivmaterials kurzfristig herabgesetzt würde, oder dass die einsetzende SEI-Bildung den elektronischen Kontakt zwischen Aktivmaterial und Leitpfaden temporär unterbindet. Beides erscheint nicht wahrscheinlich, da zu diesem Zeitpunkt die SEI-Bildung noch nicht abgeschlossen ist (siehe Abschnitt 6.4). Insgesamt ist nicht davon auszugehen, dass sich die elektronischen Eigenschaften der Anode während der frühen Phase der Formierung kurzfristig derart drastisch ändern, wie es die Auftragung von  $E_{A,CT}$  suggeriert.

Der Durchtritt von Lithium aus der SEI in das Aktivmaterial wird maßgeblich von der chemischen Umgebung des Lithiums in der SEI geprägt. Der Eintritt von Lithium aus der SEI in das Aktivmaterial kann analog zum Prozess der Insertion von Lithium aus dem Elektrolyten in die SEI interpretiert werden: auch hier ist Lithium in einem Elektrolyten gelöst. Maßgeblicher Unterschied ist, dass es sich bei der SEI um eine feste Phase handelt. Gemäß dieser Vorstellung muss sich Lithium an der Grenze zwischen der SEI und dem Aktivmaterial aus der umgebenden Struktur lösen, um als freies Ion in das reduzierte Aktivmaterial eindringen zu können. Wenn die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  auf diesen Prozess zurückzuführen ist, dann muss der Betrag dieses Parameters mit der Veränderung der chemischen Natur der SEI korrelieren. Das Maximum, dass die Auftragung von  $E_{A,CT}$  bei  $\Delta Q = 1,2 \text{ mAh}$  durchläuft, wird auch für den SEI-Widerstand  $R_{SEI}$  gefunden (siehe Abbildung 6.5). An dieser Stelle der SEI-Bildung ist die Leitfähigkeit dieser Schicht folglich sehr schwach ausgeprägt. Anders ausgedrückt: die Lithium-Beweglichkeit in dieser SEI-Vorläuferstruktur ist gering. Es ist naheliegend, dass die „Desolvatation“ von Lithium aus dieser Struktur heraus in diesem Abschnitt der Formierung ebenfalls erschwert ist. Gemäß Abschnitt 3.1.3 kommt es im fortschreitenden Verlauf der Formierung zur chemischen Umsetzung dieses SEI-Intermediates. Die resultierende Struktur des Oberflächenfilms führt möglicherweise dazu, dass Lithium leichter aus dieser Phase ins Aktivmaterial übergehen kann. Dies würde den Rückgang der Aktivierungsenergie bei Ladungsumsätzen von  $\Delta Q \geq 1,2 \text{ mAh}$  erklären.

Insgesamt erscheint ein Zusammenhang zwischen  $E_{A,CT}$  und den Lithium-Transport-Eigenschaften der SEI wahrscheinlich.

### 8.3 Kathode

Auch für die Messreihe der Kathoden werden der Widerstand  $R_{CT}$  und die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  in Abhängigkeit des Ladungszustandes aufgetragen (siehe Abbildung 8.2).



**Abbildung 8.2:** Auftragung des Charge-Transfer-Widerstands  $R_{CT}$  (a) und der Aktivierungsenergie dieses Prozesses  $E_{A,CT}$  (b), sowie des Kathodenpotentials  $U_K$  gegen den Ladungszustand während der Formierung.

Der Verlauf des Widerstandes  $R_{CT}$  ist darin vor allem durch zwei Extremstellen geprägt, die jeweils bei vollständiger Entladung der entsprechenden Zelle auftreten: die Beträge des Widerstandes an diesen Stellen übertreffen die Werte bei anderen Ladungszuständen etwa um Faktor drei. Die Auftragung der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  zeigt einen anderen Verlauf, als der entsprechende Widerstand  $R_{CT}$ . Es wird ebenfalls beim

Zustand vollständiger Entladung der Zelle ein Maximum durchlaufen, dieses ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt, als im Falle des Widerstandes. Die dazwischen liegenden Punkte zeigen außerdem eine eminente Abhängigkeit vom Ladungszustand, während  $R_{CT}$  Plateau-förmig verläuft und in einzelnen Abschnitten konstante Werte annimmt.

### Interpretation

Die Tatsache, dass der Widerstand  $R_{CT}$  bei vollständiger Entladung der Zelle stark zunimmt, hat ähnliche Gründe wie im Falle der Anode (siehe Abschnitt 8.2): die Kathode ist zu diesem Zeitpunkt vollständig lithiiert. Das bedeutet, dass theoretisch alle zur Verfügung stehenden Plätze im Gitter des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit einem Lithium-Ion besetzt sind. Entsprechend ist die Beweglichkeit derselben deutlich geringer, als wenn ausreichend freie Positionen im Aktivmaterial vorliegen. Zwischen diesen Extremstellen durchläuft der Widerstand  $R_{CT}$  Plateau-förmige Regime. Generell ist der Wert in den Entladeschritten etwas höher, als beim Laden der Zelle. Im Allgemeinen scheint der Widerstand  $R_{CT}$  keine explizite Abhängigkeit vom Ladungszustand zu haben. Die zuvor beschriebenen Extremstellen lassen jedoch darauf schließen, dass ein Zusammenhang dieses Parameters mit der Beweglichkeit von ionischen Ladungsträgern im Aktivmaterial besteht. Der Verlauf von  $E_{A,CT}$  gegen den Ladungszustand  $Q$  weist im ersten und zweiten Zyklus ähnliche charakteristische Stellen auf. Lediglich während der Formierung weichen die Trends der beiden Parameter deutlich voneinander ab. Da für  $R_{CT}$  zuvor ein Zusammenhang mit den Eigenschaften des Lithium-Transports gefunden wurden, erscheint es möglich, dass auch für  $E_{A,CT}$  eine solche Abhängigkeit besteht.

Die Annahme, dass die elektrochemische Reaktion des Aktivmaterials selbst – hier die Oxidation und die Reduktion des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  – der maßgebliche Beitrag zur Aktivierungsenergie  $R_{CT}$  ist, erscheint wie im Falle der zuvor betrachteten Anode abwegig, da für diesen Fall keine Abhängigkeit vom Ladungszustand erwartet würde (siehe Abschnitt 8.2).

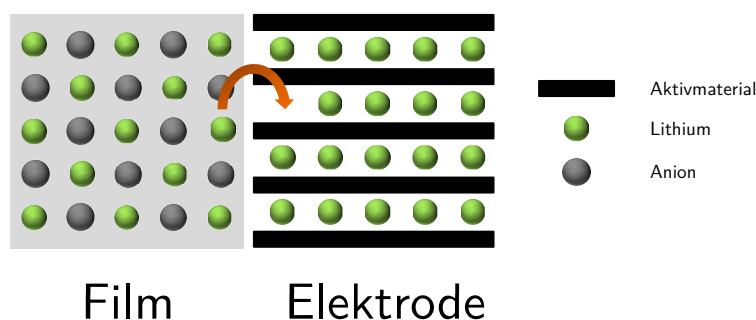
Wie im vorherigen Abschnitt für die SEI beschrieben, sollte auch der Durchtritt von Lithium aus dem Oberflächenfilm einer Kathode in das Aktivmaterial von der Zusammensetzung dieses Films abhängen. Die Transporteigenschaften innerhalb des Films sollten folglich mit der Barriere für den Austritt von Lithium-Ionen aus dem Film heraus korrelieren. Der Vergleich des Verlaufs der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  mit dem des Widerstandes  $R_{\text{Film}}$  in Abbildung 7.5 zeigt eine weitestgehende Übereinstimmung. Aufgrund dessen erscheint auch für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden die Annahme plausibel, dass die Akti-

vierungsenergie  $E_{A,CT}$  maßgeblich auf die „Desolvatation“ von Lithium aus dem Film heraus zurückzuführen ist.

## 8.4 Zuordnung der Aktivierungsenergie des Charge Transfers

Aufgrund der Ergebnisse von  $R_{SEI}$  bzw.  $R_{Film}$  und  $E_{A,CT}$  für die Untersuchungen an Anoden und Kathoden kann ein Vorschlag zur Zuordnung der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  abgeleitet werden. Die ladungszustandsabhängigen Verläufe sowohl der Anode, als auch der Kathode, lassen einen Zusammenhang zwischen der Oxidation bzw. der Reduktion des Aktivmaterials und der Aktivierungsenergie unwahrscheinlich erscheinen, da in diesem Fall keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Ladungszustand erwartet würde. Diese liegt jedoch für beide Elektroden vor. Eine Abhängigkeit von den Transporteigenschaften des jeweiligen Aktivmaterials erscheint für die Kathode möglich zu sein, im Falle der Anode sind keine Hinweise auf einen solchen Zusammenhang zu finden.

Für beide Elektroden scheint ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des Oberflächenfilms und der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  aufgrund der gefundenen Trends wahrscheinlich. Abbildung 8.3 illustriert den mutmaßlich zugrunde liegenden Prozess.



**Abbildung 8.3:** Austritt eines Lithium-Ions aus dem Film einer Lithium-Ionen-Elektrode in das dahinter liegende Aktivmaterial.

Wird eine Elektrode, die mit einem Oberflächenfilm bedeckt ist reduziert, so muss ein Lithium-Ion aus dem Film heraustreten um in das dahinter liegende Aktivmaterial zu interkalieren. Der Film kann dabei als fester Elektrolyt betrachtet werden, in dem das Lithium von einem anionischen Gitter „solvatisiert“ ist. Da die Trends der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  sowohl für die Anode, als auch für die Kathode mit den zuvor in



den Abschnitten 6.4 und 7.4 gefundenen Veränderungen der Transporteigenschaften der entsprechenden Oberflächenfilme korrelieren, erscheint der Zusammenhang plausibel.

Zur endgültigen Klärung dieses Zusammenhangs ist es notwendig, weitere Untersuchungen an solchen Systemen durchzuführen. Würde die postulierte Aussage des Parameters  $E_{A,CT}$  bestätigt, so würde die Informationsfülle über die Bildung von Oberflächenfilmen an Lithium-Ionen-Elektroden, sowie über deren Eigenschaften, die mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie generiert werden kann erheblich gesteigert.

## 9 Resümee & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode der impedanzspektroskopischen Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden entwickelt. Dabei wurde im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren sowohl der Ladungszustand, als auch die Temperatur, bei denen die impedanzspektroskopischen Untersuchungen durchgeführt worden sind kontinuierlich variiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich aus diesem Verfahren drei wichtige Vorteile gegenüber den bisher durchgeführten Untersuchungen ergeben:

1. Verbesserte Differenzierbarkeit verschiedener Prozesse in den resultierenden Impedanzspektren
2. Überprüfung der gefundenen ladungszustandsabhängigen Trends über den Vergleich von Messungen bei verschiedenen Temperaturen
3. Ermittlung der Aktivierungsenergie verschiedener Prozesse in Abhängigkeit vom Ladungszustand

Der erstgenannte Aspekt hat sich vor allem bei der Untersuchung der Bildung von Oberflächenfilmen an Kathoden als hilfreich erwiesen, da die entsprechenden Signale in den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren keine unterscheidbaren charakteristischen Frequenzen aufweisen (siehe Abschnitt 7.2). Bei niedrigeren Temperaturen hingegen sind die Signale differenzierbar und können per Ersatzschaltbildfitting ausgewertet werden. Somit wird der Informationsgehalt der Untersuchung gesteigert.

Ein weiterer Vorteil der Messung von Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen ist die Möglichkeit, die erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren. So können zum Beispiel die ladungszustandsabhängigen Auftragungen der einzelnen Widerstände, die aus den Messungen bei verschiedenen Temperaturen resultieren miteinander verglichen werden. Gleichen sich die Auftragungen in ihren charakteristischen Punkten, so ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass es sich bei diesen Punkten um Messfehler handelt (siehe Abschnitt 6.2 & 7.2).

Als größter Vorteil impedanzspektroskopischer Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen hat sich die Möglichkeit erwiesen, aus den Widerständen einzelner Prozesse

deren Aktivierungsenergien zu bestimmen. Über den Parameter  $E_{A,SEI}$  konnte der weitestgehend bekannte Mechanismus der SEI-Bildung auf Anoden nachvollzogen werden. In einer zweiten Messreihe konnte aufgrund der Bestimmung von  $E_{A,Film}$  gezeigt werden, wie die Abfolge verschiedener Reaktionen zum Aufbau eines Oberflächenfilms an  $LiMn_2O_4$ -Kathoden führt. Im Gegensatz zur anodischen SEI-Bildung ist der Mechanismus der Filmbildung an diesen Kathoden nicht im Detail beschrieben. Zwar sind die prominentesten Einzelreaktionen aufgeklärt, wie diese jedoch im Zusammenspiel zur Ausbildung eines Oberflächenfilms führen wurde bisher nicht geklärt. Aufgrund der Ergebnisse der Messreihe an diesen Kathoden wird ein Mechanismus alternierend auftretender Reaktionen vorgeschlagen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war es, die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$ , die aus den Widerständen  $R_{CT}$  berechnet worden ist, dem ihr zugrunde liegenden Prozess zuzuordnen. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen experimentellen Strategien verfolgt der Ansatz dieser Arbeit das Ziel, die Zuordnung dieses Parameters über dessen ladungszustandsabhängige Veränderung zu treffen. Aufgrund der Ergebnisse der beiden Messreihen wurde die Hypothese aufgestellt, dass dieser Term maßgeblich von der chemischen Natur des Films abhängt, der das entsprechende Aktivmaterial umgibt.

### Zukünftige Arbeiten

Der Bildungsprozess der SEI konnte an Anoden aus amorphem Kohlenstoff nachvollzogen werden. In nachfolgenden Arbeiten sollte die Technik angewendet werden, um die Unterschiede dieses Prozesses verschiedener Graphit-Modifikationen zu untersuchen.

Zur Verifikation des vorgeschlagenen Mechanismus der Filmbildung an  $LiMn_2O_4$ -Kathoden sollten die impedanzspektroskopischen Untersuchungen mit anderen spektroskopischen Methoden gekoppelt werden. Geeignete Methoden sind zum Beispiel Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Infrarotspektroskopie und Raman-Spektroskopie. Die impedanzspektroskopische Untersuchung selbst sollte ausgedehnt werden, um mehr als zwei Zyklen zu untersuchen. Auf diese Weise kann überprüft werden, ob sich die Zusammensetzung und die Struktur des Oberflächenfilms tatsächlich einem konstanten Zustand annähert.

Die vorgeschlagene Zuordnung der Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  zum „Desolvationsprozess“ von Lithium aus dem Oberflächenfilm einer Lithium-Ionen-Elektrode heraus bedarf weiterer Belege. Über eine gezielte Modifikation der Zusammensetzung des Oberflächenfilms kann möglicherweise gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie  $E_{A,CT}$  tatsächlich von dessen Eigenschaften beeinflusst wird. Für solche Untersuchungen bieten

sich Anoden an, da hier über die Zusammensetzung des Elektrolyten die Eigenschaften der SEI manipuliert werden können.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Reichmuth. Jahresprognose zur EEG-Stromeinspeisung für 2015. [https://www.netztransparenz.de/de/file/IE\\_2014-10-08\\_Jahresprognose-Internet.pdf](https://www.netztransparenz.de/de/file/IE_2014-10-08_Jahresprognose-Internet.pdf) **2014**.
- [2] P. Rundel, B. Meyer, M. Meiller, I. Meyer, R. Daschner, M. Jakuttis, M. Franke, S. Binder, A. Hornung. Speicher für die Energiewende. [http://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/content/dam/umsicht-suro/de/documents/studien/studie\\_speicher\\_energie\\_wende.pdf](http://www.umsicht-suro.fraunhofer.de/content/dam/umsicht-suro/de/documents/studien/studie_speicher_energie_wende.pdf) **2015**.
- [3] I. Gyuk, M. Johnson, J. Vetrano, K. Lynn, W. Parks, R. Handa, L. Kannberg, S. Hearne, K. Waldrip, R. Braccio. Grid Energy Storage. <http://energy.gov/sites/prod/files/2013/12/f5/Grid%20Energy%20Storage%20December> **2013**.
- [4] G. N. Lewis, F. G. Keyes. The potential of the lithium electrode. *Journal of the American Chemical Society* **1913**, *35*, 340–344.
- [5] B. Scrosati. Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept? *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139*, 2776.
- [6] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li. A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn2O4 cathode in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 1–8.
- [7] H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novák. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 617–622.
- [8] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2801–2806.
- [9] J. Jamnik, M. Gaberscek. Li Ion Migration at the Interfaces. *MRS Bulletin* **2009**, *34*, 942–948.
- [10] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. B. Goodenough. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 171–174.

- 
- [11] F. Capitaine. A new variety of  $\text{LiMnO}_2$  with a layered structure. *Solid State Ionics* **1996**, 89, 197–202.
- [12] T. Ohzuku. Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140, 1862.
- [13] S. K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, D. Aurbach. A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  layered compounds. *Journal of Power Sources* **2009**, 189, 248–255.
- [14] K. Ben Kamel, N. Amdouni, M. Dhahbi, C. Julien. Synthesis and characterization of  $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  by wet-chemical method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2011**, 59, 358–363.
- [15] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, 144, 1188–1194.
- [16] D. Morgan, A. van der Ven, G. Ceder. Li Conductivity in  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) Olivine Materials. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2004**, 7, A30–A32.
- [17] T. Ohzuku, R. J. Brodd. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, 174, 449–456.
- [18] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari. Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2002**, 48, 145–151.
- [19] J. Li, W. Yao, S. Martin, D. Vaknin. Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics* **2008**, 179, 2016–2019.
- [20] S. Dalavi, M. Xu, B. Knight, B. L. Lucht. Effect of Added LiBOB on High Voltage ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) Spinel Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2012**, 15, A28.
- [21] X. Xu, S. Chen, M. Shui, L. Xu, W. Zheng, J. Shu, L. Cheng, L. Feng, Y. Ren.  $\text{Li}^+$  transportation kinetics of  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  nanocomposite synthesized by one-step solid state method. *Ionics* **2014**.
- [22] P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics* **2002**, 148, 45–51.

- [23] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier. Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe, Mn}$ ) Electrode Materials. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, A913.
- [24] H. Xia, L. Lu, G. Ceder. Li diffusion in  $\text{LiCoO}_2$  thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 1422–1427.
- [25] H. Tukamoto. Electronic Conductivity of  $\text{LiCoO}_2$  and Its Enhancement by Magnesium Doping. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3164.
- [26] X.-C. Tang, X.-W. Song, P.-Z. Shen, D.-Z. Jia. Capacity intermittent titration technique (CITT): A novel technique for determination of  $\text{Li}^+$  solid diffusion coefficient of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5581–5587.
- [27] J. Guan. Transport properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* **1998**, *110*, 21–28.
- [28] J. O. Besenhard, H. P. Fritz. Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and  $\text{NR}_4^+$  salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *53*, 329–333.
- [29] K. Kinoshita, K. Zaghib. Negative electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2002**, *110*, 416–423.
- [30] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science* **1995**, *270*, 590–593.
- [31] P. Papanek, J. E. Fischer. Lithium Insertion in Disordered Carbon–Hydrogen Alloys: Intercalation vs Covalent Binding. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1519–1526.
- [32] T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. v. Sacken, J. R. Dahn. Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2581–2590.
- [33] J. S. Xue. Dramatic Effect of Oxidation on Lithium Insertion in Carbons Made from Epoxy Resins. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 3668.
- [34] S.-B. Lee, S.-I. Pyun. Carbonaceous Materials as Anode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries. *Journal of the Korean Electrochemical Society* **2003**, *6*, 187–195.
- [35] H. Zheng, Q. Qu, L. Zhang, G. Liu, V. S. Battaglia. Hard carbon: a promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte. *RSC Adv* **2012**, *2*, 4904–4912.

- [36] J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, E. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, J. E. Fischer, A. Claye. Comparison between the Electrochemical Behavior of Disordered Carbons and Graphite Electrodes in Connection with Their Structure. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A525–A536.
- [37] W. Xing. Correlation Between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 3482.
- [38] A. Claye, J. E. Fischer. Short-range order in disordered carbons: where does the Li go? *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 107–120.
- [39] E. Buiel, J. Dahn. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 121–130.
- [40] G. Pistoia, M. d. Rossi, B. Scrosati. Study of the Behavior of Ethylene Carbonate as a Nonaqueous Battery Solvent. *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117*, 500.
- [41] T. Nakajima, K.-i. Dan, M. Koh, T. Ino, T. Shimizu. Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries. *Journal of Fluorine Chemistry* **2001**, *111*, 167–174.
- [42] G. H. Wrodnigg. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 470.
- [43] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4164–4170.
- [44] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [45] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 247–254.
- [46] L. Damen, J. Hassoun, M. Mastragostino, B. Scrosati. Solid-state, rechargeable Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer battery for electric vehicle application. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 6902–6904.
- [47] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7778–7781.
- [48] S. S. Zhang. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 351–364.



- [49] D. Aurbach. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2873.
- [50] E. Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 2047–51.
- [51] D. Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources* **2000**, *89*, 206–218.
- [52] P. Novák, F. Joho, R. Imhof, J.-C. Panitz, O. Haas. In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions. *Journal of Power Sources* **1999**, *81–82*, 212–216.
- [53] D. Aurbach. Identification of Surface Films Formed on Lithium Surfaces in  $\gamma$ -Butyrolactone Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1606–1610.
- [54] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, P. Aped. The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *339*, 451–471.
- [55] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, A. Zaban. The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, L1–L3.
- [56] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *Journal of Power Sources* **1995**, *54*, 228–31.
- [57] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1636–1640.
- [58] H. Bryngelsson, M. Stjern Dahl, T. Gustafsson, K. Edström. How dynamic is the SEI? *Journal of Power Sources* **2007**, *174*, 970–975.
- [59] D. Bar-Tow. A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 824.
- [60] W. Xing. Study of Irreversible Capacities for Li Insertion in Hard and Graphitic Carbons. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 1195.
- [61] S. Flandrois, K. Guerin. On the Choice of Carbon Materials at the Negative Electrode of Li-ion Batteries: Graphite vs. Hard Carbons: Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2000**, *340*, 493–498.

- [62] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 397–403.
- [63] T. Eriksson, A. M. Andersson, A. G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson, J. O. Thomas. Surface Analysis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Electrodes in Carbonate-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A69.
- [64] J. C. Hunter. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: MnO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, *39*, 142–147.
- [65] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J.-M. Tarascon. Self-discharge of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C Li-ion cells in their discharged state: Understanding by means of three-electrode measurements. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 194–209.
- [66] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt. The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub> Host Materials (M = Ni, Mn). *Journal of the Electrochemical Society* **2000**.
- [67] M. E. Orazem, B. Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc **2008**.
- [68] E. Barsoukov, J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc **2005**.
- [69] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik. The Importance of Interphase Contacts in Li Ion Electrodes: The Meaning of the High-Frequency Impedance Arc. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11*, A170.
- [70] J.-M. Atebamba, J. Moskon, S. Pejovnik, M. Gaberscek. On the interpretation of measured impedance spectra of insertion cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, *157*, A1218–A1228.
- [71] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée. Studies on LiFePO<sub>4</sub> as cathode material using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **2010**, *196*, 5342–5348.
- [72] Jow, T. Richard, M. B. Marx, J. L. Allen. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159*, A604–A612.
- [73] Y. Yamada, F. Sagane, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. Kinetics of Lithium-Ion Transfer at the Interface between Li<sub>0.35</sub>La<sub>0.55</sub>TiO<sub>3</sub> and Binary Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14528–14532.

- 
- [74] Z. Ogumi. Interfacial Reactions of Lithium-ion Batteries. *Electrochemistry* **2010**, *78*, 319–324.
- [75] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. Kinetics of Lithium Ion Transfer at the Interface between Graphite and Liquid Electrolytes: Effects of Solvent and Surface Film. *Langmuir* **2009**, *25*, 12766–12770.
- [76] Jow, T. Richard, J. Allen, M. Marx, K. Nechev, B. Deveney, S. Rickman. Electrolytes, SEI and Charge Discharge Kinetics in Li-Ion Batteries. *ECS Transactions* **2010**, *25*, 3–12.
- [77] C.-F. Chen, P. P. Mukherjee. Probing the morphological influence on solid electrolyte interphase and impedance response in intercalation electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9812–9827.
- [78] E. Peled, H. Yamin. Solid Electrolyte Interphase (SEI) Electrodes. Part 1. The Kinetics of Lithium in  $\text{LiAlCl}_4$ - $\text{SOCl}_2$ . *Israel Journal of Chemistry* **1979**, *18*, 131–135.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators. . . . .	14
2.2	Aufbau einer Kompositelektrode . . . . .	16
2.3	Elektronische vs. ionische Leitfähigkeit in einer Kompositelektrode . . . .	17
2.4	Kristallstruktur von Graphit . . . . .	21
2.5	Interkalation von Lithium-Ionen in Graphit . . . . .	22
2.6	„Kartenhaus-Struktur“ von amorphem Kohlenstoff . . . . .	23
2.7	Lithium-Insertion durch kovalente Bindung . . . . .	24
3.1	Exfoliation einer Graphit-Anode durch Co-Interkalation . . . . .	30
3.2	Kathodische Filmbildung durch Degeration des Aktivmaterials . . . . .	38
4.1	Passive elektrische Bauelemente eines Schaltkreises . . . . .	41
4.2	Darstellung der komplexen Impedanz im Zeigerdiagramm . . . . .	46
4.3	Nyquist-Plot eines Impedanzspektrums . . . . .	47
4.4	Zeitlicher Verlauf der Spannung beim Aufladen eines Kondensators . . . .	48
4.5	Elektrochemische Doppelschicht an einer polarisierten Elektrode . . . . .	49
4.6	Ersatzschaltbild mit einem Widerstand und einem RC-Glied . . . . .	50
4.7	Simuliertes Impedanzspektrum eines Schaltkreises mit drei RC-Gliedern .	51
4.8	Impedanzspektrum und Phasengrenzen einer Lithium-Ionen-Zelle . . . . .	54
4.9	Arrhenius-Auftragung des Charge-Transfers an einer Graphit-Anode. . . .	56
5.1	Komponenten einer EL-Cell. . . . .	61
5.2	Temperaturprofil der impedanzspektroskopischen Charakterisierung . . .	65
5.3	Ersatzschaltbild zur Quantifizierung der Widerstände . . . . .	67
5.4	Impedanzspektrum einer $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode . . . . .	68
6.1	Impedanzspektrum einer Anode . . . . .	71
6.2	Impedanzspektren einer Anoden bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	72
6.3	Auftragung der Widerstände $R_{\text{SEI}}$ und $R_{\text{CT}}$ . . . . .	74
6.4	Arrhenius-Auftragung der inversen Widerstände $R_{\text{El}}$ , $R_{\text{K}}$ , $R_{\text{SEI}}$ und $R_{\text{CT}}$ .	75
6.5	Ladungszustandsabhängige Auftragung von $R_{\text{SEI}}$ , $E_{\text{A,SEI}}$ und $U_{\text{A}}$ . . . . .	76
7.1	Impedanzspektrum einer Kathode . . . . .	79
7.2	Impedanzspektren einer Kathode bei verschiedenen Temperaturen . . . .	81
7.3	Ladungszustandsabhängige Auftragung von $R_{\text{Film}}$ und $R_{\text{CT}}$ . . . . .	83
7.4	Arrhenius-Auftragungen der inversen Widerstände $R_{\text{El}}$ , $R_{\text{K}}$ , $R_{\text{Film}}$ und $R_{\text{CT}}$	84
7.5	Ladungszustandsabhängige Auftragung von $R_{\text{Film}}$ und $E_{\text{A,Film}}$ und $U_{\text{K}}$ .	86

8.1	Ladungszustandsabhängige Auftragung von $R_{CT}$ , $E_{A,CT}$ und $U_A$ . . . . .	91
8.2	Ladungszustandsabhängige Auftragung von $R_{CT}$ , $E_{A,CT}$ und $U_K$ . . . . .	93
8.3	Phasendurchtritt von Lithium ins Aktivmaterial . . . . .	95

# Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren . . .	18
2.2	Transporteigenschaften verschiedener Kathodenmaterialien . . . . .	19
2.3	Übersicht über die Eigenschaften ausgewählter Alkylcarbonate. . . . .	26
3.1	Potentialabhängige Reaktivität einer Graphitanode . . . . .	31
3.2	SEI-Bildende Reaktionen . . . . .	33
5.1	Verwendete Elektroden . . . . .	60
5.2	Zelltypen mit den jeweiligen Elektroden und ihrer theoretischen Kapazität.	61
5.3	Parameter der Zyklisierung von Zellen für die beiden Messreihen. . . . .	62
5.4	Parameter der Impedanzspektroskopischen Messungen. . . . .	63
5.5	Temperaturprogramme . . . . .	65
5.6	Startwerte und Fitting-Resultate . . . . .	69
6.1	Charakteristische Frequenzen verschiedener Temperaturen (Anode) . . . .	73
6.2	Resultate der Arrhenius-Auftragung (Anode) . . . . .	76
7.1	Charakteristische Frequenzen verschiedener Temperaturen (Kathode) . . .	82
7.2	Resultate der Arrhenius-Auftragung (Kathode) . . . . .	85
A.1	Startwerte des Ersatzschaltbildfittings (Messreihe I) . . . . .	111
A.2	Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings (Messreihe I) . . . . .	112
A.3	Ergebnisse der Arrhenius-Auftragungen (Messreihe I) . . . . .	113
A.4	Startwerte des Ersatzschaltbildfittings (Messreihe II) . . . . .	114
A.5	Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings (Messreihe II a) . . . . .	115
A.6	Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings (Messreihe II b) . . . . .	116
A.7	Ergebnisse der Arrhenius-Auftragungen (Messreihe II) . . . . .	117

# Anhang

Nachfolgend sind alle Werte der verschiedenen Auswertungsschritte der durchgeführten Messungen tabellarisch dargestellt. In den Tabellen A.1 - A.3 stehen die Werte der Messreihe I, in den Tabellen A.4 - A.7 die der Messreihe II. Die Ordnung innerhalb der Tabellen orientiert sich an den Ladungszustände, bei denen die jeweiligen Untersuchungen durchgeführt worden sind. Dazu ist jedem Ladungszustand einer Messreihe eine fortlaufende Nummer zugeordnet. Zusätzlich ist der Ladungszustand selbst als prozentualer Wert (State Of Charge  $\hat{=}$  SOC) angegeben. Diese Vereinfachung gegenüber der Notation des totalen Ladungsumsatzes  $\Delta Q$  dient der Übersichtlichkeit. Die folgenden Absätze enthalten Anmerkungen zum Inhalt der Tabellen.

## **Startwerte des Ersatzschaltbildfitting (A.1 und A.4)**

In den beiden genannten Tabellen sind die für das Ersatzschaltbildfitting verwendeten Startwerte protokolliert. Dabei sind diejenigen Werte, die nicht per Instant-Fitting ermittelt worden sind kursiv dargestellt.

## **Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings (A.2, A.5 und A.6)**

In Tabelle A.2 sind die Resultate des Ersatzschaltbildfittings der Spektren aus Messreihe I aufgelistet, in den Tabellen A.5 und A.6 die der Messreihe II. Darin sind zu allen Parametern jeweils der resultierende Betrag und der dazugehörige Fehler angegeben (kursiv dargestellt).

## **Ergebnisse der Arrhenius-Auftragungen (A.3 und A.7)**

In den beiden Tabellen sind die Ergebnisse der linearen Regression der Arrhenius-Auftragungen aufgeführt. Darin sind die Parameter  $b$  und  $m$  der entsprechenden Geraden mit ihren jeweiligen Fehlern aufgeführt. Außerdem ist die Summe der gemittelten Abweichungsquadrate  $\chi^2$  angegeben.

**Tabelle A.1:** Startwerte für das Ersatzschaltbildfitting der EIS-Messungen aus Messreihe I.

#	SOC [%]	$T$ [°C]	$R_0$ [Ω]	$R_1$ [Ω]	$CPE_1 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]	$CPE_1 - P$	$R_2$ [Ω]	$CPE_2 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]	$CPE_2 - P$	$R_3$ [Ω]	$CPE_3 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]	$CPE_3 - P$
3	20	25	2,50	2,12	1,45E-05	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	60,6	3,90E-03	1,00
		15	2,50	2,54	5,45E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	250,8	2,73E-03	1,00
		5	2,50	2,37	5,38E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	783,3	2,36E-03	1,00
		-5	2,50	2,05	6,58E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	1907,0	1,95E-03	1,00
		-15	2,50	1,94	8,34E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	3604,0	2,33E-03	1,00
4	30	25	2,50	5,38	3,78E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	21,5	2,26E-03	1,00
		15	2,50	5,06	4,29E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	56,9	3,07E-03	1,00
		5	2,50	5,87	3,29E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	186,5	3,31E-03	1,00
		-5	2,50	6,26	3,17E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	643,0	2,87E-03	1,00
		-15	2,50	6,65	3,28E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	1836,0	2,31E-03	1,00
5	40	25	2,50	3,78	3,70E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	9,8	1,80E-03	1,00
		15	2,50	3,39	4,33E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	19,8	1,79E-03	1,00
		5	2,50	4,12	3,52E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	43,4	2,27E-03	1,00
		-5	2,50	4,22	3,52E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	125,8	2,45E-03	1,00
		-15	2,50	4,28	3,69E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	428,2	2,56E-03	1,00
6	50	25	2,50	3,44	2,94E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	7,4	2,26E-03	1,00
		15	2,50	4,20	2,45E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	12,5	2,17E-03	1,00
		5	2,50	4,30	2,38E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	23,8	2,18E-03	1,00
		-5	2,50	4,36	2,43E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	47,7	2,10E-03	1,00
		-15	2,50	5,69	2,46E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	152,4	2,32E-03	1,00
7	60	25	2,50	3,41	2,23E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	4,3	3,32E-03	1,00
		15	2,50	2,64	2,43E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	8,2	2,94E-03	1,00
		5	2,50	3,20	2,46E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	15,0	2,81E-03	1,00
		-5	2,50	2,58	3,39E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	32,7	2,65E-03	1,00
		-15	2,50	3,94	3,18E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	85,2	2,52E-03	1,00
8	70	25	2,50	1,85	3,44E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	5,0	3,29E-03	1,00
		15	2,50	1,73	4,96E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	7,4	3,85E-03	1,00
		5	2,50	2,19	4,14E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	14,2	3,00E-03	1,00
		-5	2,50	2,26	5,01E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	29,6	2,82E-03	1,00
		-15	2,50	3,34	4,60E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	72,1	2,66E-03	1,00
9	80	25	2,50	1,84	3,72E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	4,7	3,28E-03	1,00
		15	2,50	1,70	3,64E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	7,2	3,83E-03	1,00
		5	2,50	1,98	4,28E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	13,2	3,67E-03	1,00
		-5	2,50	2,45	4,76E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	25,8	3,43E-03	1,00
		-15	2,50	2,53	6,06E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	65,7	2,83E-03	1,00
10	90	25	2,50	1,59	7,09E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	4,6	3,88E-03	1,00
		15	2,50	1,78	5,36E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	7,4	3,86E-03	1,00
		5	2,50	1,73	5,04E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	12,8	4,10E-03	1,00
		-5	2,50	1,97	5,14E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	26,7	3,62E-03	1,00
		-15	2,50	3,07	5,48E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	66,3	2,35E-03	1,00
11	100	25	2,50	1,64	2,01E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	4,2	3,02E-03	1,00
		15	2,50	1,81	2,15E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	5,8	3,93E-03	1,00
		5	2,50	1,79	3,47E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	10,6	3,93E-03	1,00
		-5	2,50	2,07	5,10E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	21,2	3,69E-03	1,00
		-15	2,50	2,39	6,73E-06	1,00	25,0	5,00E-04	1,00	48,4	3,26E-03	1,00



Tabelle A.2: Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings der EIS-Messungen aus Messreihe I.

#	SOC [%]	T [°C]	$R_0$ [Ω]				$R_1$ [Ω]				$\text{CPE}_1 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]				$\text{CPE}_1 - P$				$R_2$ [Ω]				$\text{CPE}_2 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]				$\text{CPE}_2 - P$				$R_3$ [Ω]				$\text{CPE}_3 - T$ [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]				$\text{CPE}_3 - P$			
			x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±						
3	20	25	0.27	0.04	1.37	0.43	2.22E-05	1.36E-05	0.98	0.08	3.75	0.94	2.89E-03	1.69E-03	0.64	0.11	79.8	3.9	5.26E-03	1.94E-04	0.85	0.02																				
		15	1.32	0.03	1.78	0.15	2.34E-06	9.00E-07	1.08	0.04	6.46	0.55	2.06E-03	5.73E-04	0.65	0.04	286.2	7.0	2.85E-03	4.65E-05	0.92	0.01																				
		5	1.50	0.02	1.56	0.07	8.67E-07	2.33E-07	1.17	0.02	7.84	0.39	2.04E-03	3.27E-04	0.66	0.02	858.9	13.8	2.25E-03	1.83E-05	0.94	0.00																				
		-5	1.86	0.04	1.32	0.10	6.12E-07	3.10E-07	1.22	0.05	8.83	0.61	1.64E-03	3.70E-04	0.70	0.03	2087.5	53.4	1.85E-03	1.99E-05	0.96	0.01																				
4	30	-15	2.33	0.08	1.16	0.15	8.44E-07	7.09E-07	1.23	0.08	9.67	0.73	1.16E-03	2.93E-04	0.75	0.04	3922.2	92.7	1.58E-03	1.80E-05	0.96	0.01																				
		25	0.44	0.09	1.65	0.19	8.45E-07	3.71E-07	1.22	0.05	18.38	1.55	2.71E-03	4.04E-04	0.45	0.02	20.6	1.6	4.31E-03	2.89E-04	0.88	0.04																				
		15	0.50	0.09	1.46	0.20	7.93E-07	4.59E-07	1.24	0.06	19.07	1.78	2.91E-03	4.49E-04	0.46	0.02	66.9	3.2	4.27E-03	1.77E-04	0.82	0.03																				
		5	1.46	0.02	4.21	0.20	2.92E-06	4.66E-07	1.02	0.02	12.84	0.67	1.12E-03	1.71E-04	0.65	0.03	231.3	3.9	3.42E-03	3.67E-05	0.83	0.01																				
5	40	-5	1.26	0.11	4.52	0.20	-	-	-	-	16.20	0.74	5.69E-03	6.66E-04	0.45	0.02	753.9	8.7	-	-	-	-																				
		-15	2.19	0.06	4.66	0.43	1.30E-06	5.14E-07	1.10	0.04	20.53	2.00	1.37E-03	3.92E-04	0.63	0.05	2010.9	40.5	2.10E-03	2.78E-05	0.91	0.01																				
		25	0.86	0.06	3.68	0.33	1.38E-05	4.82E-06	0.88	0.03	6.22	1.19	5.34E-04	2.60E-04	0.80	0.08	9.8	1.2	2.07E-03	2.88E-04	0.95	0.06																				
		15	0.96	0.04	2.69	0.19	5.76E-06	1.76E-06	0.98	0.03	8.61	0.89	8.31E-04	2.21E-04	0.73	0.04	19.9	1.1	2.24E-03	1.48E-04	0.95	0.03																				
6	50	5	1.20	0.03	3.13	0.17	3.49E-06	7.62E-07	1.01	0.02	11.43	0.85	1.29E-03	2.48E-04	0.66	0.03	46.0	1.2	2.41E-03	7.19E-05	0.94	0.02																				
		-5	1.61	0.02	3.25	0.12	2.45E-06	4.49E-07	1.04	0.02	11.89	0.57	9.76E-04	1.36E-04	0.71	0.02	143.8	1.9	2.52E-03	3.73E-05	0.88	0.01																				
		-15	1.93	0.04	3.44	0.17	3.79E-06	9.92E-07	1.00	0.03	14.07	0.77	1.18E-03	1.85E-04	0.68	0.03	491.1	5.3	2.18E-03	2.12E-05	0.88	0.01																				
		25	0.85	0.07	3.75	0.26	1.67E-05	6.02E-06	0.84	0.03	5.19	0.95	4.48E-04	2.06E-04	0.85	0.07	7.7	1.0	2.28E-03	3.89E-04	0.96	0.07																				
7	60	15	1.44	0.05	3.90	0.15	3.08E-06	7.19E-07	0.98	0.02	6.52	0.79	6.85E-04	1.99E-04	0.79	0.04	13.0	1.0	2.43E-03	2.12E-04	0.94	0.04																				
		5	1.58	0.06	3.98	0.15	3.00E-06	7.28E-07	0.98	0.02	8.10	0.82	9.17E-04	2.25E-04	0.76	0.04	24.8	1.1	2.30E-03	1.26E-04	0.95	0.03																				
		-5	1.90	0.05	3.79	0.13	1.93E-06	4.44E-07	1.02	0.02	10.12	0.84	1.02E-03	2.06E-04	0.74	0.03	50.7	1.4	2.28E-03	7.98E-05	0.93	0.02																				
		-15	3.00	0.07	4.62	0.26	1.17E-06	3.85E-07	1.07	0.03	13.18	1.23	9.28E-04	2.61E-04	0.71	0.04	171.5	4.0	2.30E-03	6.00E-05	0.90	0.02																				
8	70	25	1.46	0.06	3.29	0.13	3.02E-06	7.71E-07	0.97	0.02	4.73	0.41	7.63E-04	2.16E-04	0.80	0.04	3.2	0.4	3.11E-03	5.06E-04	1.10	0.06																				
		15	1.30	0.13	2.95	0.22	1.17E-05	6.36E-06	0.84	0.05	4.00	0.79	3.26E-04	1.48E-04	0.94	0.07	9.8	1.2	3.16E-03	5.84E-04	0.89	0.07																				
		5	1.90	0.06	2.79	0.12	1.72E-06	5.42E-07	1.03	0.03	7.50	0.85	9.42E-04	2.34E-04	0.78	0.04	15.4	1.1	2.78E-03	2.26E-04	0.96	0.04																				
		-5	1.79	0.06	2.42	0.14	6.67E-06	2.60E-06	0.93	0.04	8.36	0.78	8.52E-04	1.74E-04	0.78	0.03	38.0	1.4	2.69E-03	1.23E-04	0.89	0.02																				
9	80	-15	2.71	0.07	3.00	0.23	1.47E-06	6.67E-07	1.07	0.04	14.04	1.87	1.45E-03	4.20E-04	0.67	0.05	95.9	3.4	2.37E-03	9.05E-05	0.91	0.02																				
		25	0.00	0.59	3.12	0.86	8.33E-05	9.60E-05	0.62	0.12	6.14	1.20	1.25E-03	5.67E-04	0.71	0.07	3.7	1.0	3.54E-03	8.43E-04	1.06	0.11																				
		15	1.65	0.11	1.26	0.16	1.70E-06	1.07E-06	1.09	0.07	6.77	0.59	8.32E-04	1.63E-04	0.75	0.03	7.8	0.7	3.84E-03	4.04E-04	0.94	0.05																				
		5	1.37	0.18	2.22	0.33	1.70E-05	1.34E-05	0.84	0.08	9.65	1.26	1.17E-03	3.21E-04	0.71	0.04	13.7	1.4	3.34E-03	3.16E-04	0.97	0.05																				
10	90	-5	1.80	0.07	1.68	0.17	6.31E-06	3.67E-06	0.98	0.06	11.90	1.27	1.21E-03	2.44E-04	0.70	0.03	32.5	1.8	2.98E-03	1.57E-04	0.91	0.03																				
		-15	2.50	0.06	2.53	0.25	7.69E-06	3.71E-06	0.96	0.05	15.83	1.85	1.37E-03	3.20E-04	0.66	0.04	82.8	2.9	2.44E-03	8.35E-05	0.90	0.02																				
		25	0.93	0.29	1.90	0.40	5.47E-06	5.12E-06	0.92	0.10	6.09	0.68	1.20E-03	3.78E-04	0.71	0.05	3.3	0.6	3.45E-03	6.35E-04	1.09	0.08																				
		15	1.08	0.17	1.76	0.25	9.80E-06	7.80E-06	0.88	0.08	6.94	0.72	9.34E-04	2.42E-04	0.75	0.04	6.8	0.8	3.60E-03	4.85E-04	1.00	0.06																				
11	100	5	1.39	0.15	1.91	0.29	1.76E-05	1.46E-05	0.84	0.08	10.66	1.39	1.55E-03	4.06E-04	0.67	0.04	12.0	1.5	3.71E-03	3.79E-04	1.00	0.06																				
		-5	1.97	0.07	1.91	0.21	8.82E-06	5.42E-06	0.94	0.06	13.43	1.80	1.51E-03	3.71E-04	0.67	0.04	28.0	2.2	3.16E-03	2.12E-04	0.95	0.04																				
		-15	2.44	0.09	1.72	0.21	5.61E-06	3.82E-06	1.01	0.07	15.62	1.64	1.41E-03	2.65E-04	0.67	0.03	76.9	2.7	2.59E-03	8.39E-05	0.88	0.02																				
		25	0.79	0.27	1.60	0.43	2.91E-05	3.18E-05	0.81	0.12	6.81	0.70	1.73E-03	4.54E-04	0.66	0.04	2.8	0.5	4.31E-03	6.44E-04	1.12	0.07																				
		15	1.13	0.15	1.63	0.34	3.13E-05	3.21E-05	0.81	0.10	8.80	1.10	1.58E-03	4.96E-04	0.66	0.05	5.4	1.0	3.95E-03	6.12E-04	1.09	0.08																				
		5	1.34	0.14	1.54	0.28	2.05E-05	1.98E-05	0.85	0.09	12.04	1.44	1.74E-03	4.20E-04	0.65	0.04	10.9	1.5	4.06E-03	4.34E-04	1.04	0.06																				
		-5	1.45	0.12	1.70	0.28	3.06E-05	2.69E-05	0.81	0.08	15.85	2.17	1.86E-03	4.10E-04	0.64	0.03	26.4	2.5	3.62E-03	2.51E-04	0.96	0.04																				
		-15	2.62	0.06	1.99	0.26	6.79E-06	4.15E-06	0.99	0.06	18.07	2.53	1.77E-03	4.17E-04	0.62	0.04	72.6	3.6	2.83E-03	1.11E-04	0.89	0.03																				
		25	1.12	0.31	1.91	0.35	3.33E-06	2.39E-06	0.92	0.08	4.33	0.48	8.34E-04	2.21E-04	0.79	0.04	3.5	0.5	3.53E-03	5.90E-04	1.01	0.07																				
		15	1.25	0.20	1.98	0.25	4.59E-06	3.22E-06	0.90	0.07	6.17	0.52	8.05E-04	1.90E-04	0.78	0.03	5.1	0.6	3.60E-03	5.55E-04	1.05	0.06																				

**Tabelle A.3:** Ergebnisse der linearen Regression der Arrhenius-Auftragungen der Widerstände  $R_{\text{SEI}}$  und  $R_{\text{CT}}$  aus Messreihe II mit dem Y-Achsen-Abschnitt  $b$ , der Steigung  $m$  und der Summe der Fehlerquadrate  $\chi^2$  jeweils für die verschiedenen Ladungszustände.

#	SOC	$R_{\text{SEI}}$					$R_{\text{CT}}$				
		$b$		$m$		$\chi^2$	$b$		$m$		$\chi^2$
		x	$\pm$	x	$\pm$		x	$\pm$	x	$\pm$	
	[%]										
3	20	4,09	1,57	-1,67	0,44	0,10	20,40	2,71	-7,47	0,75	0,28
4	30	0,73	1,67	-1,22	0,45	0,04	27,95	0,98	-9,18	0,27	0,04
5	40	3,06	0,99	-1,49	0,27	0,04	23,24	1,18	-7,57	0,33	0,05
6	50	4,29	0,09	-1,77	0,03	0,00	17,78	1,59	-5,87	0,44	0,10
7	60	8,50	1,93	-2,87	0,53	0,05	19,70	1,47	-6,26	0,41	0,08
8	70	5,15	0,63	-2,05	0,17	0,01	18,52	0,73	-5,91	0,20	0,02
9	80	4,74	0,82	-1,95	0,23	0,03	18,76	0,89	-5,94	0,25	0,03
10	90	4,56	0,65	-1,95	0,18	0,02	19,98	0,70	-6,25	0,19	0,02
11	100	4,21	0,52	-1,84	0,14	0,00	19,43	2,07	-6,03	0,56	0,06

**Tabelle A.4:** Startwerte für das Ersatzschaltbildfitting der EIS-Messungen aus Messreihe II.

#	SOC [%]	$T$ [°C]	$R_0$ [ $\Omega$ ]	$R_1$ [ $\Omega$ ]	$CPE_1 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$CPE_1 - P$	$R_2$ [ $\Omega$ ]	$CPE_2 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$CPE_2 - P$	$R_3$ [ $\Omega$ ]	$CPE_3 - T$ [ $s^P \cdot \Omega^{-1}$ ]	$CPE_3 - P$
1	0	5	10,0	19,6	5,59E-06	0,99	50,0	1,00E-03	1,00	-	-	-
		-5	10,0	16,8	3,59E-06	1,05	50,0	1,00E-03	1,00	-	-	-
		-15	10,0	13,8	1,93E-06	1,12	50,0	1,00E-03	1,00	-	-	-
2	25	5	10,0	-	-	-	50,0	1,00E-03	1,00	87,2	2,97E-03	0,84
		-5	10,0	11,6	5,05E-06	1,08	50,0	1,00E-03	1,00	161,7	4,06E-03	0,89
		-15	10,0	6,6	1,62E-06	1,25	50,0	1,00E-03	1,00	406,7	4,62E-03	0,99
3	50	5	10,0	19,9	1,08E-05	1,02	50,0	1,00E-03	1,00	215,5	3,90E-03	0,85
		-5	10,0	19,4	9,37E-06	1,04	50,0	1,00E-03	1,00	212,5	3,90E-03	0,85
		-15	10,0	16,8	7,38E-06	1,08	50,0	1,00E-03	1,00	426,1	4,07E-03	0,96
4	75	5	10,0	55,8	8,40E-05	0,68	50,0	1,00E-03	1,00	315,2	1,15E-03	0,71
		-5	10,0	54,0	6,49E-05	0,68	50,0	1,00E-03	1,00	339,8	1,57E-03	0,79
		-15	10,0	62,9	2,64E-05	0,74	50,0	1,00E-03	1,00	432,3	2,27E-03	0,88
5	100	5	10,0	78,9	2,01E-05	0,85	50,0	1,00E-03	1,00	184,2	1,17E-03	0,72
		-5	10,0	76,2	1,72E-05	0,87	50,0	1,00E-03	1,00	204,5	2,15E-03	0,82
		-15	10,0	74,4	1,80E-05	0,86	50,0	1,00E-03	1,00	302,2	3,20E-03	0,89
6	75	5	10,0	113,6	1,97E-01	0,86	50,0	1,00E-03	1,00	145,1	1,20E-03	0,87
		-5	10,0	110,5	1,79E-05	0,87	50,0	1,00E-03	1,00	190,8	1,84E-03	0,81
		-15	10,0	104,9	1,79E-05	0,86	50,0	1,00E-03	1,00	259,7	3,09E-03	0,93
7	50	5	10,0	105,2	1,72E-05	0,88	50,0	1,00E-03	1,00	165,1	1,20E-03	0,82
		-5	10,0	112,9	1,79E-05	0,86	50,0	1,00E-03	1,00	189,2	1,95E-02	0,89
		-15	10,0	111,0	1,37E-05	0,88	50,0	1,00E-03	1,00	291,3	2,73E-03	0,92
8	25	5	10,0	102,0	1,53E-05	0,89	50,0	1,00E-03	1,00	191,1	1,26E-03	0,84
		-5	10,0	104,5	1,23E-05	0,90	50,0	1,00E-03	1,00	241,1	1,85E-03	0,90
		-15	10,0	106,3	1,09E-05	0,91	50,0	1,00E-03	1,00	397,3	2,44E-03	0,93
9	0	5	10,0	123,8	1,28E-05	0,90	50,0	1,00E-03	1,00	374,2	1,88E-03	0,72
		-5	10,0	125,7	1,14E-05	0,90	50,0	1,00E-03	1,00	585,5	2,42E-03	0,85
		-15	10,0	127,5	9,77E-06	0,91	50,0	1,00E-03	1,00	1276,0	2,69E-03	0,90
10	25	5	10,0	106,8	1,04E-05	0,93	50,0	1,00E-03	1,00	158,3	1,13E-03	0,86
		-5	10,0	95,3	7,73E-06	0,99	50,0	1,00E-03	1,00	168,9	8,94E-04	1,01
		-15	10,0	77,3	7,06E-06	1,04	50,0	1,00E-03	1,00	203,0	3,67E-03	0,92
11	50	5	10,0	98,2	7,40E-06	0,99	50,0	1,00E-03	1,00	146,6	1,04E-03	0,84
		-5	10,0	97,3	6,25E-06	1,01	50,0	1,00E-03	1,00	148,4	1,94E-03	0,91
		-15	10,0	88,3	4,49E-06	1,06	50,0	1,00E-03	1,00	205,1	2,80E-03	0,89
12	75	5	10,0	96,5	6,66E-06	1,01	50,0	1,00E-03	1,00	132,9	1,13E-02	0,84
		-5	10,0	93,7	5,35E-06	1,04	50,0	1,00E-03	1,00	146,5	1,56E-03	0,83
		-15	10,0	87,4	4,54E-06	1,07	50,0	1,00E-03	1,00	168,2	2,97E-03	0,89
13	100	5	10,0	97,3	6,75E-06	1,02	50,0	1,00E-03	1,00	135,7	1,10E-03	0,80
		-5	10,0	97,7	6,09E-06	1,03	50,0	1,00E-03	1,00	145,5	1,91E-03	0,81
		-15	10,0	91,6	4,65E-06	1,07	50,0	1,00E-03	1,00	184,3	3,29E-03	0,86
13	75	5	10,0	141,5	1,00E-05	0,91	50,0	1,00E-03	1,00	213,5	6,71E-04	0,77
		-5	10,0	160,9	1,02E-05	0,89	50,0	1,00E-03	1,00	225,6	1,24E-03	0,84
		-15	10,0	176,1	8,97E-06	0,89	50,0	1,00E-03	1,00	308,6	1,81E-03	0,89
15	50	5	10,0	146,9	9,48E-06	0,92	50,0	1,00E-03	1,00	175,3	1,06E-03	0,84
		-5	10,0	162,6	8,89E-06	0,91	50,0	1,00E-03	1,00	216,5	1,53E-03	0,87
		-15	10,0	178,2	7,70E-06	0,91	50,0	1,00E-03	1,00	303,0	2,31E-03	0,92
16	25	5	10,0	149,2	8,90E-06	0,93	50,0	1,00E-03	1,00	177,4	1,22E-03	0,86
		-5	10,0	161,9	7,66E-06	0,93	50,0	1,00E-03	1,00	224,8	1,80E-03	0,89
		-15	10,0	176,2	6,94E-06	0,93	50,0	1,00E-03	1,00	348,0	2,40E-03	0,92
17	0	5	10,0	158,0	9,37E-06	0,92	50,0	1,00E-03	1,00	339,2	2,17E-03	0,74
		-5	10,0	174,5	8,15E-06	0,92	50,0	1,00E-03	1,00	545,2	2,76E-03	0,86
		-15	10,0	187,9	7,26E-06	0,93	50,0	1,00E-03	1,00	1116,0	3,18E-03	0,95
18	25	5	10,0	128,9	6,32E-06	1,00	50,0	1,00E-03	1,00	162,5	1,18E-03	0,81
		-5	10,0	131,2	5,25E-06	1,02	50,0	1,00E-03	1,00	176,7	1,99E-03	0,87
		-15	10,0	129,2	3,94E-06	1,06	50,0	1,00E-03	1,00	243,3	3,09E-03	0,94
19	50	5	10,0	126,2	5,62E-06	1,01	50,0	1,00E-03	1,00	152,8	1,12E-03	0,81
		-5	10,0	130,6	4,65E-06	1,04	50,0	1,00E-03	1,00	164,0	1,87E-03	0,86
		-15	10,0	130,0	3,74E-06	1,06	50,0	1,00E-03	1,00	215,9	2,98E-03	0,92
20	75	5	10,0	122,6	5,34E-06	1,02	50,0	1,00E-03	1,00	156,8	8,84E-04	0,81
		-5	10,0	133,7	4,98E-06	1,03	50,0	1,00E-03	1,00	154,3	1,71E-03	0,84
		-15	10,0	131,5	3,87E-06	1,06	50,0	1,00E-03	1,00	191,9	2,88E-03	0,89
21	100	5	10,0	127,8	5,00E-06	1,03	50,0	1,00E-03	1,00	159,5	1,03E-03	0,76
		-5	10,0	133,2	4,17E-06	1,05	50,0	1,00E-03	1,00	162,1	1,88E-03	0,82
		-15	10,0	133,2	3,74E-06	1,06	50,0	1,00E-03	1,00	208,6	3,06E-03	0,87

Tabelle A.5: Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings der EIS-Messungen aus Messreihe II (a).

#	SOC [%]	T [°C]	R <sub>0</sub> [Ω]	R <sub>1</sub> [Ω]	CPE <sub>1</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>1</sub> - P		R <sub>2</sub> [Ω]	CPE <sub>2</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>2</sub> - P		R <sub>3</sub> [Ω]	CPE <sub>3</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>3</sub> - P	
			x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±
1	0	5	9,49	0,06	19,6	0,1	5,59E-06	5,99E-08	0,99	72,3	9,6	7,10E-04	7,88E-05	1,10	0,03	-	-	-
		-5	12,64	0,07	16,8	0,1	3,60E-06	4,70E-08	1,05	86,0	14,7	7,93E-04	9,05E-05	1,09	0,03	-	-	-
		-15	17,85	0,10	13,8	0,2	1,92E-06	3,36E-08	1,12	99,7	20,9	9,02E-04	1,28E-04	1,03	0,04	-	-	-
2	25	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-5	11,50	0,10	11,6	0,2	5,06E-06	1,19E-07	1,08	4,9	0,3	3,32E-03	3,14E-04	1,20	0,03	160,9	0,6	4,15E-03
		-15	16,75	0,15	6,6	0,2	1,62E-06	7,38E-08	1,25	16,6	0,4	1,93E-03	1,06E-04	1,05	0,02	408,7	3,2	4,71E-03
3	50	5	9,15	0,13	20,6	0,2	9,93E-06	2,06E-07	1,02	12,6	2,1	2,00E-03	3,79E-04	1,12	0,06	117,0	2,2	4,25E-03
		-5	12,27	0,10	18,7	0,2	9,53E-06	1,76E-07	1,04	8,2	0,7	1,44E-03	2,64E-04	1,21	0,05	214,2	2,4	4,08E-03
		-15	17,27	0,14	16,1	0,2	7,33E-06	1,65E-07	1,08	23,7	0,6	9,54E-04	7,34E-05	1,00	0,02	430,3	4,7	4,27E-03
4	75	5	8,90	0,26	44,4	0,7	7,90E-05	2,06E-06	0,68	14,3	5,5	6,33E-04	2,00E-04	1,31	0,14	301,2	5,5	1,39E-03
		-5	11,88	0,26	47,7	0,5	5,99E-05	1,39E-06	0,68	22,3	2,2	3,69E-04	6,00E-05	1,26	0,05	333,8	4,1	1,68E-03
		-15	17,47	0,46	57,2	0,7	2,38E-05	7,11E-07	0,74	32,5	2,9	5,05E-04	7,89E-05	1,18	0,05	428,0	7,4	2,35E-03
5	100	5	9,45	0,13	72,0	0,8	2,02E-05	2,16E-07	0,85	47,2	37,7	1,18E-03	2,36E-04	0,98	0,14	125,6	37,3	2,78E-03
		-5	13,56	0,09	72,3	0,4	1,72E-05	1,19E-07	0,87	19,7	2,1	8,08E-04	1,27E-04	1,14	0,05	197,4	2,0	2,34E-03
		-15	20,06	0,16	70,4	0,6	1,77E-05	1,95E-07	0,86	34,3	2,4	1,10E-03	1,54E-04	0,99	0,04	299,1	3,6	3,36E-03
6	75	5	11,64	0,13	106,1	2,1	2,00E-05	1,78E-07	0,86	28,0	8,9	5,72E-04	2,23E-04	1,00	0,13	130,4	7,0	1,45E-03
		-5	17,07	0,16	97,5	2,5	1,82E-05	2,60E-07	0,87	46,0	6,5	5,19E-04	1,18E-04	0,87	0,07	177,6	4,2	2,16E-03
		-15	26,54	0,30	84,0	3,2	1,93E-05	5,35E-07	0,86	102,6	7,5	5,63E-04	7,38E-05	0,73	0,04	243,1	5,0	3,52E-03
7	50	5	12,67	0,09	93,6	1,3	1,73E-05	1,26E-07	0,88	42,8	5,6	4,84E-04	7,79E-05	0,91	0,05	148,2	4,3	1,47E-03
		-5	18,66	0,13	101,2	2,2	1,84E-05	2,36E-07	0,86	67,0	7,9	6,51E-04	1,15E-04	0,82	0,06	170,0	5,7	2,33E-03
		-15	28,50	0,27	94,9	2,5	1,45E-05	2,80E-07	0,88	92,5	7,5	7,98E-04	1,10E-04	0,72	0,04	273,3	5,2	3,10E-03
8	25	5	14,11	0,11	93,8	1,5	1,57E-05	1,31E-07	0,89	51,7	9,0	5,03E-04	9,64E-05	0,94	0,06	173,0	7,5	1,50E-03
		-5	20,15	0,11	96,6	0,9	1,26E-05	7,58E-08	0,90	85,2	6,5	8,79E-04	7,44E-05	0,82	0,03	212,9	5,3	2,29E-03
		-15	30,87	0,19	97,2	1,1	1,11E-05	9,54E-08	0,91	97,4	6,1	1,07E-03	9,42E-05	0,78	0,03	375,5	5,0	2,76E-03
9	0	5	14,17	0,12	113,4	1,4	1,31E-05	9,27E-08	0,90	62,2	7,3	6,48E-04	9,31E-05	0,91	0,05	357,5	5,8	2,20E-03
		-5	20,93	0,13	116,7	1,2	1,16E-05	7,90E-08	0,90	99,5	5,2	8,23E-04	6,56E-05	0,82	0,03	572,8	6,5	2,69E-03
		-15	31,83	0,17	119,1	1,0	9,90E-06	7,09E-08	0,91	110,4	4,4	1,07E-03	6,95E-05	0,79	0,02	1289,7	20,4	2,85E-03
10	25	5	12,75	0,15	101,9	1,1	1,07E-05	8,74E-08	0,93	29,8	9,8	5,50E-04	1,60E-04	1,07	0,11	149,0	8,8	1,28E-03
		-5	19,80	0,12	92,5	0,6	7,70E-06	4,19E-08	0,99	81,7	8,5	1,22E-03	8,79E-05	0,89	0,03	105,5	7,4	3,65E-03
		-15	30,35	0,15	75,4	0,5	7,06E-06	4,68E-08	1,04	44,9	4,1	2,35E-03	2,16E-04	0,87	0,03	188,9	3,4	4,30E-03
11	50	5	12,04	0,14	92,7	1,1	7,54E-06	5,62E-08	0,99	26,9	12,8	7,71E-04	2,42E-04	0,99	0,12	133,8	11,6	1,25E-03
		-5	17,36	0,21	94,4	1,1	6,34E-06	6,27E-08	1,01	48,5	16,1	1,21E-03	2,55E-04	0,93	0,08	128,7	14,6	2,47E-03
		-15	26,53	0,22	86,1	0,8	4,55E-06	4,19E-08	1,06	41,2	6,9	1,77E-03	3,12E-04	0,90	0,06	189,8	5,9	3,30E-03
12	75	5	11,75	0,16	90,7	1,6	6,78E-06	7,42E-08	1,01	25,4	18,2	7,55E-04	3,56E-04	0,96	0,18	122,3	16,2	1,17E-03
		-5	16,66	0,20	90,3	1,3	5,41E-06	5,64E-08	1,04	28,7	28,9	2,01E-03	6,61E-04	0,88	0,17	129,4	27,3	1,97E-03
		-15	23,74	0,23	85,5	0,7	4,55E-06	3,75E-08	1,07	41,8	7,8	1,98E-03	3,09E-04	0,88	0,06	151,9	6,7	3,64E-03
13	100	5	10,86	0,18	90,5	1,8	6,95E-06	8,46E-08	1,02	21,6	16,3	7,82E-04	4,43E-04	0,96	0,21	128,4	14,3	1,21E-03
		-5	14,60	0,25	93,9	1,4	6,19E-06	6,94E-08	1,03	36,2	27,4	1,66E-03	4,79E-04	0,88	0,15	125,4	25,6	2,51E-03
		-15	21,60	0,31	88,6	1,2	4,70E-06	5,48E-08	1,07	49,2	11,8	2,03E-03	4,69E-04	0,81	0,08	163,5	9,8	4,22E-03
14	75	5	16,41	0,08	129,3	0,9	1,02E-05	3,98E-08	0,91	13,4	6,2	6,62E-04	2,66E-04	1,09	0,15	194,7	5,5	8,22E-04
		-5	23,03	0,09	153,0	1,0	1,03E-05	4,14E-08	0,89	44,5	6,2	6,40E-04	9,61E-05	0,97	0,05	201,9	5,2	1,56E-03
		-15	32,79	0,18	168,5	1,3	8,97E-06	5,13E-08	0,89	55,1	4,8	6,95E-04	1,02E-04	0,94	0,05	289,9	3,8	2,11E-03

Tabelle A.6: Ergebnisse des Ersatzschaltbildfittings der EIS-Messungen aus Messreihe II (b)

#	SOC [%]	T [°C]	R <sub>0</sub> [Ω]		R <sub>1</sub> [Ω]		CPE <sub>1</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>1</sub> - P		R <sub>2</sub> [Ω]		CPE <sub>2</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>2</sub> - P		R <sub>3</sub> [Ω]		CPE <sub>3</sub> - T [s <sup>P</sup> · Ω <sup>-1</sup> ]		CPE <sub>3</sub> - P		
			x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	x	±	
15	50	5	16,22	0,08	136,9	1,5	9,62E-06	5,87E-08	0,92	46,7	9,5	5,12E-04	1,04E-04	0,94	0,07	157,0	8,0	1,28E-03	1,31E-04	0,84			
		-5	22,47	0,09	155,2	1,1	8,96E-06	3,75E-08	0,91	51,3	5,5	7,42E-04	1,03E-04	0,91	0,05	192,2	4,4	1,95E-03	9,78E-05	0,87			
		-15	32,35	0,16	170,1	1,4	7,72E-06	4,21E-08	0,91	56,2	4,3	8,25E-04	1,16E-04	0,89	0,05	288,9	3,4	2,60E-03	7,14E-05	0,92			
16	25	5	17,19	0,07	140,9	1,1	9,00E-06	3,97E-08	0,93	58,5	8,8	5,75E-04	7,34E-05	0,93	0,05	151,4	7,7	1,61E-03	1,59E-04	0,86			
		-5	23,07	0,09	155,6	1,0	7,71E-06	3,42E-08	0,93	62,2	6,9	8,93E-04	1,10E-04	0,91	0,04	197,9	5,8	2,32E-03	1,44E-04	0,89			
		-15	32,67	0,15	169,7	1,2	6,96E-06	3,83E-08	0,93	59,4	5,1	1,15E-03	1,57E-04	0,88	0,05	327,1	4,3	2,88E-03	8,67E-05	0,92			
17	0	5	17,61	0,09	147,8	1,3	9,54E-06	4,90E-08	0,92	57,6	5,7	6,52E-04	8,77E-05	0,93	0,05	324,8	4,5	2,46E-03	1,05E-04	0,74			
		-5	23,34	0,11	167,8	1,2	8,26E-06	4,04E-08	0,92	63,3	3,6	8,38E-04	8,98E-05	0,91	0,04	542,0	5,9	2,96E-03	5,15E-05	0,86			
		-15	32,59	0,20	179,8	1,4	7,31E-06	4,29E-08	0,93	68,8	3,3	1,04E-03	1,04E-04	0,84	0,04	1150,6	17,0	3,30E-03	2,93E-05	0,95			
18	25	5	13,39	0,22	122,2	2,0	6,52E-06	6,28E-08	1,00	29,1	18,1	7,44E-04	3,44E-04	0,98	0,18	149,8	16,2	1,37E-03	3,10E-04	0,81			
		-5	18,41	0,26	126,3	1,7	5,30E-06	5,17E-08	1,02	51,7	14,3	1,19E-03	3,17E-04	0,85	0,09	157,1	12,2	2,47E-03	3,61E-04	0,87			
		-15	26,29	0,32	124,3	1,7	4,02E-06	4,59E-08	1,06	67,2	8,8	1,40E-03	2,77E-04	0,77	0,06	226,3	6,6	3,55E-03	2,11E-04	0,94			
19	50	5	11,65	0,23	116,9	2,3	5,69E-06	7,98E-08	1,01	32,4	14,4	6,91E-04	3,12E-04	0,89	0,14	141,4	12,2	1,26E-03	2,08E-04	0,81			
		-5	17,65	0,26	125,6	2,0	4,71E-06	5,74E-08	1,04	46,1	16,7	1,18E-03	4,22E-04	0,85	0,12	145,5	14,3	2,30E-03	4,17E-04	0,86			
		-15	23,74	0,32	124,4	1,7	3,75E-06	4,30E-08	1,06	59,4	9,6	1,49E-03	3,44E-04	0,77	0,07	199,6	7,3	3,45E-03	2,52E-04	0,92			
20	75	5	11,58	0,21	115,2	2,3	5,46E-06	6,45E-08	1,02	19,4	21,8	8,99E-04	7,06E-04	0,97	0,30	144,8	19,4	1,03E-03	2,80E-04	0,81			
		-5	15,23	0,28	129,0	1,9	5,02E-06	5,22E-08	1,03	34,3	20,2	1,36E-03	5,84E-04	0,89	0,16	137,9	17,8	2,12E-03	5,20E-04	0,84			
		-15	22,68	0,32	127,7	1,8	3,90E-06	4,35E-08	1,06	43,8	11,0	1,62E-03	5,36E-04	0,83	0,11	178,9	8,8	3,32E-03	3,42E-04	0,89			
21	100	5	11,42	0,23	118,9	3,1	5,17E-06	7,84E-08	1,03	11,7	14,5	8,49E-04	1,23E-03	1,00	0,46	154,5	11,4	1,10E-03	1,97E-04	0,76			
		-5	15,96	0,31	128,4	2,5	4,20E-06	6,14E-08	1,05	34,5	24,8	1,48E-03	8,45E-04	0,86	0,20	145,9	21,7	2,28E-03	6,54E-04	0,82			
		-15	23,12	0,35	130,4	2,1	3,83E-06	4,89E-08	1,06	38,3	12,6	1,77E-03	7,65E-04	0,86	0,15	196,4	10,1	3,50E-03	4,18E-04	0,87			

**Tabelle A.7:** Ergebnisse der linearen Regression der Arrhenius-Auftragungen der Widerstände  $R_{\text{Film}}$  und  $R_{\text{CT}}$  aus Messreihe II mit dem Y-Achsen-Abschnitt  $b$ , der Steigung  $m$  und der Summe der Fehlerquadrate  $\chi^2$  jeweils für die verschiedenen Ladungszustände

#	SOC	$R_{\text{Film}}$						$R_{\text{CT}}$					
		$b$		$m$		$\chi^2$		$b$		$m$		$\chi^2$	
		x	$\pm$	x	$\pm$			x	$\pm$	x	$\pm$		
	[%]												
1	0	-0,14	0,30	-1,15	0,08	0,00		-	-	-	-	-	
2	25	29,91	-	-8,45	-	-		18,98	-	-6,45	-	-	
3	50	6,14	11,37	-2,34	3,05	0,36		12,06	0,35	-4,68	0,09	0,00	
4	75	7,92	0,77	-2,95	0,21	0,00		-1,13	1,03	-1,27	0,27	0,00	
5	100	11,33	-	-3,84	-	-		6,34	0,53	-3,11	0,14	0,00	
6	75	13,52	2,00	-4,68	0,54	0,01		3,16	0,14	-2,23	0,04	0,00	
7	50	6,14	1,19	-2,76	0,32	0,00		3,00	2,43	-2,21	0,65	0,02	
8	25	4,12	3,02	-2,26	0,81	0,03		4,96	2,56	-2,80	0,69	0,02	
9	0	3,15	2,99	-2,04	0,80	0,02		10,78	2,26	-4,62	0,61	0,01	
10	25	1,92	-	-1,48	-	-		-1,95	-	-0,85	-	-	
11	50	1,97	5,95	-1,50	1,59	0,10		-0,25	3,21	-1,27	0,86	0,03	
12	75	3,25	1,85	-1,79	0,50	0,01		-1,98	0,74	-0,78	0,20	0,00	
13	100	7,48	1,88	-2,95	0,50	0,01		-1,64	2,16	-0,88	0,58	0,01	
14	75	15,35	8,07	-5,04	2,16	0,18		-0,03	2,40	-1,44	0,64	0,02	
15	50	-1,44	0,10	-0,67	0,03	0,00		2,88	1,41	-2,20	0,38	0,01	
16	25	-3,91	0,85	-0,05	0,23	0,00		4,99	1,59	-2,78	0,43	0,01	
17	0	-1,77	0,14	-0,64	0,04	0,00		10,61	1,50	-4,55	0,40	0,01	
18	25	7,34	2,66	-3,00	0,71	0,02		0,42	2,33	-1,50	0,62	0,02	
19	50	4,32	0,95	-2,18	0,25	0,00		-0,41	2,13	-1,25	0,57	0,01	
20	75	7,43	2,73	-2,91	0,73	0,02		-2,15	2,33	-0,77	0,62	0,02	
21	100	12,49	7,90	-4,21	2,11	0,17		-1,83	2,67	-0,88	0,72	0,02	